


## Ethylene based copolymer, useful for the production of molded articles and film, contains a vinyl monomer of defined steric parameters

**Patent number:** DE19951277  
**Publication date:** 2000-05-04  
**Inventor:** ISEKI YUKI [JP]; SUZUKI YASURO [JP]  
**Applicant:** SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]  
**Classification:**  
- **international:** C08F210/02  
- **european:** C08F210/02; C08F210/16  
**Application number:** DE19991051277 19991025  
**Priority number(s):** JP19980305386 19981027; JP19980305385 19981027;  
JP19980305384 19981027

Also published as:

 US6288193 (B1)

### Abstract of DE19951277

Ethylene based copolymer contains a vinyl monomer of defined steric parameters. An ethylene based polymer (I) comprises ethylene and an addition polymerizable monomer containing (A) a vinyl compound of formula (1). The polymer (I) has a m.pt. of no more than 119 deg C and a melt index (MI) described by formula (2)  $CH_2CH-R$  (1)  $0.01 \leq MI \leq 18 + M^{<1>, <4>}$  (2) R = a saturated hydrocarbon having a steric parameters Es of  $-2.77$ - $1.64$  and B1 of  $1.53$ - $2.90$ ; m = molar content of (A) (mol. %) Independent claims are included for: (i) a process for the production of (I) in the presence of a transition metal compound having an indenyl or crosslinked cyclopentadiene anion; and (ii) a film or a molded article prepared from (I).

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 51 277 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 F 210/02**

②1 Aktenzeichen: 199 51 277.9  
②2 Anmeldetag: 25. 10. 1999  
④3 Offenlegungstag: 4. 5. 2000

DE 199 51 277 A 1

③0 Unionspriorität:

10-305386	27. 10. 1998	JP
10-305385	27. 10. 1998	JP
10-305384	27. 10. 1998	JP

⑦1 Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

⑦2 Erfinder:

Iseki, Yuki, Sodegaura, Chiba, JP; Suzuki, Yasuro,  
Kisarazu, Chiba, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Polymer auf Ethylenbasis

⑤7 Ein Polymer auf Ethylenbasis, umfassend Ethylen und mindestens ein additionspolymerisierbares Monomer, das eine nachstehend beschriebene Vinylverbindung (A) enthält, wobei das Polymer auf Ethylenbasis eine Schmelztemperatur (T<sub>m</sub>) von 119°C oder weniger aufweist, und der Schmelzindex MI (g/10 Minuten) des Polymers auf Ethylenbasis und der Molgehalt m (Mol-%) der Vinylverbindung (A) die folgende Formel (1) erfüllen:  
Vinylverbindung (A): eine Vinylverbindung der Strukturformel CH<sub>2</sub>=CH-R, die einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest R enthält, wobei der Substituent R einen sterischen Parameter Es von mindestens -2,77 und höchstens -1,64 aufweist und der Substituent R einen sterischen Parameter B1 von mindestens 1,53 bis höchstens 2,90 aufweist:  
$$0,01 \leq MI \leq 18 + M^{1,4} \text{ (I)}.$$

DE 199 51 277 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymer auf Ethylenbasis, umfassend Ethylen und eine Vinylverbindung mit einem Substituenten mit einem bestimmten sterischen Parameter, ein Polymer auf Ethylenbasis mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit und ein Polymer auf Ethylenbasis mit ausgezeichneter Verarbeitungseigenschaft und mechanischer Festigkeit, ein Verfahren zur Herstellung des Polymers auf Ethylenbasis und die Verwendung davon.

Polymere auf Ethylenbasis werden weitverbreitet auf verschiedenen Fachgebieten als allgemeine Harze verwendet, und sie müssen mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel Steifigkeit und Schlagfestigkeit und ausgezeichnetes Aussehen, wie Transparenz, zusätzlich zur Formverarbeitbarkeit aufweisen. Bezüglich eines herkömmlichen linearen Polyethylens geringer Dichte, hergestellt unter Verwendung von Buten-1 oder Hexen-1 als Copolymerisationsbestandteil für Ethylen werden eine Erhöhung im Molekulargewicht und Verringerung der Dichte zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften vorgeschlagen, jedoch werden diese Maßnahmen nicht als geeignete Maßnahmen angenommen, da eine Verschlechterung in der Verarbeitbarkeit durch Erhöhung im Extrusionsmoment bei Verarbeitung und Verringerung in der Wärmebeständigkeit auftreten, und es gibt eine Beschränkung bezüglich der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Als Copolymer auf Ethylenbasis mit bestimmter Viskoelastizitätseigenschaft wird ein unter Verwendung von Styrol oder 4-Vinylcyclohexen als Copolymerisationsbestandteil für Ethylen hergestelltes Copolymer auf Ethylenbasis offenbart (JP-A-7-70223). Jedoch ist ein Ethylen-Styrol-Copolymer nicht bevorzugt, da es eine Verringerung der Schlagfestigkeit und Verschlechterung der Transparenz durch Einschluß eines als Nebenprodukt bei der Herstellung gebildeten Polystyrols bewirkt. Weiter zeigt ein Ethylen-Vinylcyclohexen-Copolymer schlechte Wärmestabilität, da es in einer signifikanten Menge eine von 4-Vinylcyclohexen abgeleitete Doppelbindung enthält und Probleme, wie das Auftreten von Fischeugen durch Gelieren beim Formverfahren, einbezieht.

Andererseits wird von einem Copolymer auf Ethylenbasis unter Verwendung von Vinylcyclohexan als Copolymerisationsbestandteil für Ethylen berichtet (Polymer Science (1991), Band 33 (11), S. 2318). Jedoch wird nicht festgestellt, daß es ausgezeichnete mechanische Festigkeit und Transparenz aufweist, da es breite Zusammensetzungsverteilung durch die Herstellung in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems aufweist. Es gibt auch einen Bericht über die Herstellung in Gegenwart eines Metallocenkatalysatorsystems (Polymer (1993), Band 34 (9), 1941/Polymer Science USSR (1990), Band 32 (9), 1868), jedoch weist es äußerst geringes Molekulargewicht auf und daher kann die mechanische Festigkeit kein zufriedenstellendes Maß erreichen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Polymer auf Ethylenbasis, das ausgezeichnet in der Transparenz, den mechanischen Eigenschaften und der Viskoelastizität ist, und ein Polymer auf Ethylenbasis mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit und ein Polymer auf Ethylenbasis mit ausgezeichneter Verarbeitungseigenschaft und mechanischer Festigkeit, ein Verfahren zur Herstellung des Polymers, und eine Folie, ein flächiges Erzeugnis und einen Formkörper bereitzustellen, die ausgezeichnet in Transparenz, mechanischen Eigenschaften und Viskoelastizität sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Polymer auf Ethylenbasis bereitzustellen, das ausgezeichnet in der Transparenz und mechanischen Festigkeit oder Viskoelastizität ist, konnte auf der Basis eines Polymers auf Ethylenbasis, das unter Verwendung einer Vinylverbindung mit einem Substituenten mit bestimmtem sterischen Parameter als Copolymerisationsbestandteil hergestellt wird, und eines Polymers auf Ethylenbasis mit einer bestimmten Schmelzviskosität und Menge der Schmelzwärme und ausgezeichnete Ausgewogenheit zwischen Schmelzspannung und Schlagfestigkeit gelöst werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymer auf Ethylenbasis, umfassend Ethylen und mindestens ein additionspolymerisierbares Monomer, das eine nachstehend beschriebene Vinylverbindung (A) enthält, wobei das Polymer auf Ethylenbasis eine Schmelztemperatur ( $T_m$ ) von 119°C oder weniger aufweist, und der Schmelzindex MI (g/10 Minuten) des Polymers auf Ethylenbasis und der Molgehalt  $m$  (mol-%) der Vinylverbindung (A) die folgende Formel (1) erfüllen:

Vinylverbindung (A): eine Vinylverbindung der Strukturformel  $CH_2 = CH-R$ , die einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest R enthält, wobei der Substituent R einen sterischen Parameter  $Es$  von mindestens -2,77 und höchstens -1,64 aufweist und der Substituent R einen sterischen Parameter  $B1$  von mindestens 1,53 bis höchstens 2,90 aufweist:

$$0,01 \leq MI \leq 18 + m^{1,4} \quad (1).$$

Weiter stellt die vorliegende Erfindung ein Polymer auf Ethylenbasis bereit, wobei das Polymer eine Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  bei einer Temperatur von 190°C und einer Schergeschwindigkeit von 100 rad/s im Bereich von  $3,0 \times 10^2$  bis  $6,0 \times 10^3$  Pa · s aufweist, das Polymer eine Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  im Bereich von 70 bis 145 J/g aufweist, und die Zugschlagfestigkeit  $TI$  (kJ/m<sup>2</sup>) und die Schmelzspannung  $MT$  (cN) bei einer Temperatur von 150°C die folgenden Formeln (2) und (3) erfüllen:

$$TI \geq -31 \times \Delta H + 1,57 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 980 \quad (2),$$

$$MT < 6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3 \quad (3).$$

Außerdem stellt die vorliegende Erfindung ein Polymer auf Ethylenbasis bereit, wobei das Polymer eine Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  bei einer Temperatur von 190°C und einer Schergeschwindigkeit von 100 rad/sec im Bereich von  $3,0 \times 10^2$  bis  $6,0 \times 10^3$  Pa · s aufweist, wobei das Polymer eine Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  im Bereich von 70 bis 145 J/g aufweist, und die Zugschlagfestigkeit  $TI$  (kJ/m<sup>2</sup>) und die Schmelzspannung  $MT$  (cN) bei einer Temperatur von 150°C die folgenden Formeln (4) und (5) erfüllen:

$$TI \geq -15 \times \Delta H + 0,76 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 470 \quad (4),$$

$$MT \geq 6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3 \quad (5).$$

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im einzelnen beschrieben.

Das erfindungsgemäße Polymer auf Ethylenbasis bedeutet üblicherweise ein Copolymer von Ethylen mit einem additionspolymerisierbaren Monomer und schließt auch ein Ethylenhomopolymer ein.

Das erfindungsgemäße Polymer auf Ethylenbasis ist ein Copolymer auf Ethylenbasis, umfassend Ethylen und mindestens ein additionspolymerisierbares Monomer, das die vorstehend beschriebene Vinylverbindung (A) enthält.

Das erfindungsgemäße Polymer auf Ethylenbasis ist vorzugsweise ein binäres Copolymer aus Ethylen und Vinylverbindung, umfassend Ethylen und die Vinylverbindung (A); oder ein ternäres Copolymer aus Ethylen, Vinylverbindung und additionspolymerisierbarem Monomer, das Ethylen, die Vinylverbindung (A) und ein anderes additionspolymerisierbares Monomer als die Vinylverbindung (A) umfaßt.

Die als Copolymerisationsbestandteil im erfindungsgemäßen Polymer auf Ethylenbasis verwendete Vinylverbindung (A) ist eine durch  $\text{CH}_2 = \text{CH-R}$  wiedergegebene Vinylverbindung mit einem gesättigten Kohlenwasserstoffrest R, der die sterischen Parameter Es und B1 in bestimmten Bereichen aufweist.

Die hier bezeichneten sterischen Parameter Es und B1 sind Parameter, um die sterische Sperrigkeit eines Substituenten zu zeigen, und in der Literatur beschriebene Werte (C. Hansch und A. Leo: "Exploring QSAR Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology", Kapitel 2 (ACS Professional Reference Book, Washington, DC (1995)) werden verwendet. Wenn der Dickewert und der Breitewert eines Substituenten bekannt sind, wird ein Mittelwert davon verwendet.

Der sterische Parameter Es ist mindestens -2,77 und höchstens -1,64, vorzugsweise mindestens -2,37 und höchstens -1,71, stärker bevorzugt mindestens -2,22 und höchstens -1,75, und der sterische Parameter B1 des Substituenten R ist mindestens 1,53 und höchstens 2,90, vorzugsweise mindestens 1,70 und höchstens 2,50.

Bei einer Vinylverbindung (A) mit einem gesättigten Kohlenwasserstoffrest R mit einem sterischen Parameter Es von weniger als -2,77 bildet sie kein Copolymer mit Ethylen oder die Bildung davon ist im wesentlichen extrem schwierig, und wenn der sterische Parameter Es mehr als -1,64 beträgt, wird eine Verbesserung in der Schlagfestigkeit eines Copolymers kaum festgestellt. Bei einer Vinylverbindung (A) mit einem gesättigten Kohlenwasserstoffrest R mit einem sterischen Parameter B1 von weniger als 1,53 wird eine Verbesserung in der Schlagfestigkeit eines Copolymers sogar, wenn der sterische Parameter im Bereich von mindestens -2,77 und höchstens -1,64 ist, kaum festgestellt. Wenn der sterische Parameter mehr als 2,90 beträgt, bildet sie kein Copolymer mit Ethylen oder die Bildung davon ist im wesentlichen extrem schwierig.

Beispiele des gesättigten Kohlenwasserstoffrests R einer als Copolymerisationsbestandteil in einem erfindungsgemäßen Polymer auf Ethylenbasis verwendeten Vinylverbindung (A) schließen eine Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und 2,2-Dimethylpropylgruppe ein, und als entsprechende Vinylverbindung (A) können Vinylcyclohexan, Vinylcyclopentan und 3-Methylbuten-1,3-methylpenten-1 aufgeführt werden. Unter ihnen ist Vinylcyclohexan insbesondere bevorzugt.

Wenn ein additionspolymerisierbares anderes Monomer als die Vinylverbindung (A) als Copolymerisationsbestandteil eines erfindungsgemäßen Polymers auf Ethylenbasis verwendet wird, können als vorstehend beschriebenes additionspolymerisierbares Monomer  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Diolefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen aufgeführt werden, und spezielle Beispiele davon schließen Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Hexadecen, 1-Eicosen, 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, Norbornen, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien und Isopren ein. Unter ihnen sind 1-Hexen und 1-Octen bevorzugt. Ein erfindungsgemäßes Polymer auf Ethylenbasis kann zwei oder mehrere der vorstehend beschriebenen additionspolymerisierbaren Monomere enthalten, die zur Vinylverbindung (A) verschieden sind.

Die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) eines erfindungsgemäßen Polymers auf Ethylenbasis beträgt 119°C oder weniger. Bevorzugt ist eine Temperatur, die die folgende Formel (6) erfüllt, stärker bevorzugt ist eine Temperatur, die die folgende Formel (7) erfüllt. Die hier angegebene Schmelztemperatur ( $T_m$ ) bedeutet die Temperatur des Schmelzpeaks, gemessen mit folgendem Verfahren: Eine Differentialscanningkalorimeterapparatur Typ DSC-7, hergestellt von Perkin Elmer Corp. wird verwendet und 10 mg Probe in eine Aluminiumschale gegeben und 2 Minuten bei 150°C stehengelassen, bevor sie mit einer Geschwindigkeit von 5°C/min auf 40°C abgekühlt, zwei Minuten auf 40°C gehalten, dann mit einer Geschwindigkeit von 5°C/min auf 150°C erwärmt wird. Die Einheit "m" bedeutet einen Molgehalt (Einheit: mol-%) von mindestens einem additionspolymerisierbaren Monomer, das eine Vinylverbindung (A) enthält, und das Berechnungsverfahren wird nachstehend im einzelnen beschrieben.

$$T_m \leq 119 - 0,02 \times m^2 \quad (6)$$

$$T_m \leq 119 - 0,08 \times m^2 \quad (7)$$

Wenn die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) mehr als 119°C beträgt, verschlechtert sich die Transparenz und die Schlagfestigkeit nimmt durch die hohe Kristallinität oder breite Zusammensetzungsverteilung ab.

In einem erfindungsgemäßen Polymer auf Ethylenbasis ist, je höher der Molgehalt "m" (mol-%) mindestens eines eine Vinylverbindung (A) enthaltenden additionspolymerisierbaren Monomers ist, umso weiter die Schlagfestigkeit und Transparenz verbessert oder umso mehr nimmt die Viskoelastizität zu, daher wird diese Wirkung vollständig beibehalten, auch wenn das Molekulargewicht zusammen mit einer Zunahme des Molgehalts "m" abnimmt. Weiter ist allgemein bekannt, daß, wenn ein Copolymer auf Ethylenbasis unter Verwendung eines Additionspolymerisationskatalysators hergestellt wird, je stärker der Molgehalt an additionspolymerisierbarem Monomer steigt, das zu Ethylen verschieden ist, umso stärker das Molekulargewicht des Copolymers abnimmt und umso mehr der Schmelzindex MI zunimmt.

Demgemäß erfüllt in einem erfindungsgemäßen Polymer auf Ethylenbasis der Schmelzindex MI die Formel (1), vorzugsweise die Formel (8), stärker bevorzugt die Formel (9). Der hier bezeichnete Schmelzindex MI wird gemäß JIS-K-6760-1971 gemessen.

$$0,01 \leq MI \leq 18 + m^{1,4} \quad (1)$$

$$0,05 \leq MI \leq 17 + m^{1,2} \quad (8)$$

$$0,10 \leq MI \leq 15 + m \quad (9)$$

Wenn die rechte Ungleichung in der Formel (1) nicht erfüllt ist, nehmen die Schlagfestigkeit und Transparenz deutlich ab, und wenn die linke Ungleichung in der Formel (1) nicht erfüllt ist, ist die Schmelzviskosität hoch und die Extrusionsverarbeitung wird äußerst schwierig.

Der Molgehalt "m" (mol%) des mindestens einen eine Vinylverbindung (A) enthaltenden additionspolymerisierbaren Monomers, das ein erfindungsgemäßes Polymer auf Ethylenbasis bildet, beträgt vorzugsweise 0,8 bis 60 mol-%, stärker bevorzugt 1 bis 40 mol-%, weiter bevorzugt 1 bis 20 mol-%, am stärksten bevorzugt 1 bis 15 mol-%. Wenn der Molgehalt "m" im Bereich von 0,8 bis 20 mol-% liegt, sind die Schlagfestigkeit und Transparenz bemerkenswert ausgezeichnet, und im Bereich von 10 bis 60 mol% ist die viskoelastische Wirkung bemerkenswert.

Das Verhältnis des Molgehalts "mA" einer ein erfindungsgemäßes Polymer auf Ethylenbasis bildenden Vinylverbindung (A) zum Molgehalt "m" eines die Vinylverbindung (A) enthaltenden additionspolymerisierbaren Monomers ( $m_A/m$ ) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,0, stärker bevorzugt 0,10 bis 1,0, am stärksten bevorzugt 0,15 bis 1,0.

Das erfindungsgemäße Polymer auf Ethylenbasis ist ein Polymer auf Ethylenbasis, in dem die Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  bei einer Temperatur von 190°C und einer Schergeschwindigkeit von 100 rad/sec im Bereich von  $3,0 \times 10^2$  bis  $6,0 \times 10^3$  Pa · s liegt, die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  im Bereich von 70 bis 145 kJ/kg liegt und die Zugschlagfestigkeit TI (kJ/m<sup>2</sup>) und die Schmelzspannung MT (cN) bei einer Temperatur von 150°C die folgenden Formeln (2) und (3) erfüllen.

$$TI \geq -31 \times \Delta H + 1,57 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 980 \quad (2),$$

$$MT < 6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3 \quad (3).$$

Die hier bezeichnete Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  bedeutet einen Wert, erhalten durch Messung unter folgenden Bedingungen, und kann als Index für das Extrusionsmoment bei Verarbeitung angesehen werden.

Apparatur: Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800, hergestellt von Rheometrics  
Geometrie: parallele Platte, Durchmesser: 0,025 m, Plattenintervall: 0,0015 bis 0,002 m  
Spannung: 5%  
Schergeschwindigkeit: 100 rad/sec  
Temperatur: 190°C

Die Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  ist vorzugsweise nicht geringer als  $5,0 \times 10^2$  Pa · s und nicht mehr als  $5,0 \times 10^3$  Pa · s, stärker bevorzugt nicht weniger als  $7,0 \times 10^2$  Pa · s und nicht mehr als  $3,0 \times 10^3$  Pa · s. Wenn die Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  geringer als  $3,0 \times 10^2$  Pa · s ist, verschlechtert sich die Formverarbeitbarkeit durch Abnahme in der Schmelzspannung. Wenn die Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  größer als  $6,0 \times 10^3$  Pa · s ist, ist das Extrusionsmoment extrem hoch, und die Formverarbeitbarkeit verschlechtert sich.

Die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  beträgt mindestens 70 kJ/kg und höchstens 145 kJ/kg. Die hier bezeichnete Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  bedeutet die gesamte Menge an absorbierter Wärme von 42°C bis zur Temperatur des vollständigen Schmelzens, wenn eine Differentialscanningkalorimeterapparatur Typ DSC-7, hergestellt von Perkin Elmer Corp., verwendet wird und 0,00010 kg einer Probe in eine Aluminiumschale gefüllt und 2 Minuten bei 150°C stehengelassen wird, bevor sie mit einer Geschwindigkeit von 5°C/min. auf 40°C abgekühlt, zwei Minuten bei 40°C gehalten, dann mit einer Geschwindigkeit von 5°C/min. auf 150°C erwärmt wird.

Die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  beträgt vorzugsweise mindestens 80 kJ/kg und höchstens 135 kJ/kg, stärker bevorzugt mindestens 95 kJ/kg und höchstens 125 kJ/kg. Wenn die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  geringer als 70 kJ/kg ist, nimmt die Steifigkeit auf ein praktisch ungeeignetes Maß ab. Wenn die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  mehr als 145 kJ/kg beträgt, nimmt die Schlagfestigkeit ab, und die praktisch erforderliche Festigkeit wird nicht erreicht.

Die Zugschlagfestigkeit TI (kJ/m<sup>2</sup>) erfüllt die Beziehung der folgenden Formel (2). Die hier bezeichnete Zugschlagfestigkeit TI wird gemäß ASTM D1822-68 gemessen.

TI erfüllt vorzugsweise die Formel (10), stärker bevorzugt die Formel (11). Wenn TI die Formel (2) nicht erfüllt, kann die mechanische Eigenschaft nicht ausgezeichnet sein.

$$TI \geq -31 \times \Delta H + 1,57 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 980 \quad (2)$$

$$TI \geq -32 \times \Delta H + 1,62 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 1010 \quad (10)$$

$$TI \geq -34 \times \Delta H + 1,72 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 1070 \quad (11)$$

Die Schmelzspannung MT (cN) bei 150°C erfüllt die Beziehung der folgenden Formel (3). Die hier bezeichnete Schmelzspannung MT bedeutet einen Spannungswert, gemessen wenn ein Schmelzspannungstester, hergestellt von Toyo Seiki Seisakusho K. K. verwendet wird und ein durch eine Düse mit einem Durchmesser von 2,09 mm und einer Länge von 8 mm mit einem mit einer Absenkgeschwindigkeit von 0,0055 m/min. bei 150°C betriebenen Stempel extrudiertes geschmolzenes Harz mit einer Wickelaufnahmegeschwindigkeit von 40 Upm/min. aufgewickelt wird.

$$MT < 6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3 \quad (3).$$

Das vorstehend beschriebene Polymer auf Ethylenbasis kann zum Beispiel durch Copolymerisieren von Ethylen mit der vorstehend beschriebenen Vinylverbindung (A) erhalten werden. Beispiele der Vinylverbindung (A) schließen Vinylcyclohexan, Vinylcyclopentan, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-penten, 3-Butyl-1-hexen, Vinyltrimethylsilan, 3-Chlor-1-buten, 3-Brom-1-buten, 3-Methoxy-1-buten, 3-Ethoxy-1-buten, 3,3-Dichlor-1-buten, 3,3-Difluor-1-buten, 3,3,3-Trifluorpropylen, 3-Hydroxy-3-methyl-1-buten, 3,4-Dihydroxy-1-buten, 3-Cyano-3-methyl-1-buten und Styrol ein. Unter ihnen sind Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Vinylcyclohexan, Vinylcyclopentan, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-penten, 3-Butyl-1-hexen und Styrol bevorzugt und gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Vinylcyclohexan, Vinylcyclopentan, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-penten und 3-Butyl-1-hexen stärker bevorzugt, und insbesondere ist Vinylcyclohexan am stärksten bevorzugt.

Als additionspolymerisierbares Monomer, das als Copolymerisationsbestandteil zusätzlich zur vorstehend beschriebenen Vinylverbindung (A) mit einem voluminösen Substituenten verwendet wird, können  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Diolefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen aufgeführt werden, und Beispiele davon schließen Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Hexadecen, 1-Eicosen, 4-Methyl-1-penten, 15-Methyl-1-hexen, Norbornen, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien und Isopren ein, und eine oder mehrere davon können gleichzeitig mit der Vinylverbindung (A) mit einem voluminösen Substituenten verwendet werden.

Die vorstehend beschriebenen zwei Polymere auf Ethylenbasis werden vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators, der eine Übergangsmetallverbindung umfaßt, insbesondere eines Katalysators hergestellt, der eine Übergangsmetallverbindung mit einem Anionengerüst des Indenyltyps oder ein Anionengerüst des vernetzten Cyclopentadienyltyps umfaßt.

Beispiele des Anionengerüsts des Cyclopentadienyltyps schließen eine  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Dimethylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Trimethylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Ethylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -n-Propylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Isopropylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -n-Butylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Indenyl-,  $\eta^5$ -Methylindenyl-,  $\eta^5$ -Dimethylindenyl-,  $\eta^5$ -Ethylindenyl-,  $\eta^5$ -Propylindenyl-,  $\eta^5$ -Isopropylindenyl-,  $\eta^5$ -n-Butylindenyl-,  $\eta^5$ -4,5,6,7-Tetrahydroindenyl-,  $\eta^5$ -Fluorenyl-,  $\eta^5$ -Methylfluorenyl- und  $\eta^5$ -Dimethylfluorenylgruppe ein. Als Anionengerüst des Indenyltyps können unter den vorstehend beschriebenen Resten zum Beispiel eine  $\eta^5$ -Indenyl-,  $\eta^5$ -Methylindenyl-,  $\eta^5$ -Dimethylindenyl-,  $\eta^5$ -Ethylindenyl-,  $\eta^5$ -n-Propylindenyl-,  $\eta^5$ -Isopropylindenyl-,  $\eta^5$ -n-Butylindenyl-,  $\eta^5$ -4,5,6,7-Tetrahydroindenyl-,  $\eta^5$ -Fluorenyl-,  $\eta^5$ -Methylfluorenyl- und  $\eta^5$ -Dimethylfluorenylgruppe aufgeführt werden.

Die vorstehend beschriebenen Übergangsmetallverbindungen sind sogenannte Verbindungen auf Metallocenbasis und werden üblicherweise durch die allgemeine Formel  $ML_nX_{n-a}$  wiedergegeben (wobei M ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV oder der Lanthanoidreihe im Periodensystems darstellt, L einen Rest mit einem Anionengerüst des Cyclopentadienyltyps oder einen ein Heteroatom enthaltenden Rest darstellt und mindestens einer der Reste ein Rest mit einem Anionengerüst des Cyclopentadienyltyps ist. Obwohl mehrere Reste L üblicherweise gegenseitig vernetzt sind, insbesondere wenn die Reste Anionengerüste des Indenyltyps sind, können sie auch nicht vernetzt sein. X stellt ein Halogenatom, Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen dar. "n" stellt die Wertigkeit des Übergangsmetallatoms dar und "a" stellt eine ganze Zahl dar, die die Beziehung  $0 < a \leq n$  erfüllt.) und können allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

Unter den Verbindungen auf Metallocenbasis der vorstehend beschriebenen allgemeinen Formel  $ML_nX_{n-a}$  schließen spezielle Beispiele der Verbindungen, in denen M ein Zirkoniumatom darstellt, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdibromid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(indenyl)zirkoniumdibromid, Bis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdibromid, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl, Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)zirkoniumdibromid, Bis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdibromid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienylfluorenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylen(cyclopentadienylfluorenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Cyclopentadienylphenoxylzirkoniumdichlorid, Cyclopentadienylphenoxylzirkoniumdibromid, Dimethylsilylen(tert-butylamino)(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und Dimethylsilylen(n-butylamino)(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid ein. Es können Verbindungen auf Metallocenbasis, die mit Titan und Hafnium substituiert sind, zusätzlich zu Zirkonium als Übergangsmetallatom M veranschaulicht werden. Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und Bis(tert-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid sind nicht bevorzugt, da sie Copolymere auf Ethylenbasis mit geringem Molekulargewicht ergeben.

Das erfindungsgemäße Polymer auf Ethylenbasis ist ein Polymer auf Ethylenbasis, in dem die Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  bei einer Temperatur von 190°C und einer Schergeschwindigkeit von 100 rad/sec. im Bereich von  $3,0 \times 10^2$  bis  $6,0 \times 10^3$  Pa · s liegt, die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  im Bereich von 70 bis 145 kJ/kg liegt und die Zugschlagfestigkeit TI (kJ/m<sup>2</sup>) und die Schmelzspannung MT (cN) bei einer Temperatur von 150°C die folgenden Formeln (4) und (5) erfüllen:

$$TI \geq -15 \times \Delta H + 0,76 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 470 \quad (4)$$

$$MT < 6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3 \quad (5)$$

Die Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  ist nicht geringer als  $3,0 \times 10^2$  Pa · s und nicht mehr als  $6,0 \times 10^3$  Pa · s, vorzugsweise nicht weniger als  $5,0 \times 10^2$  Pa · s und nicht mehr als  $4,0 \times 10^3$  Pa · s, stärker bevorzugt nicht geringer als  $6,0 \times 10^2$  Pa · s und nicht mehr als  $2,5 \times 10^3$  Pa · s.

Wenn die Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  geringer als  $3,0 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ist, verschlechtert sich die Formverarbeitbarkeit durch Verringerung in der Schmelzspannung. Wenn die Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  mehr als  $6,0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  beträgt, ist das Extrusionsmoment extrem hoch und die Formverarbeitbarkeit verschlechtert sich.

Die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  beträgt mindestens 70 kJ/kg und höchstens 145 kJ/kg. Die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  beträgt vorzugsweise mindestens 80 kJ/kg und höchstens 135 kJ/kg, stärker bevorzugt mindestens 95 kJ/kg und höchstens 125 kJ/kg. Wenn die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  geringer als 70 kJ/kg ist, nimmt die Steifigkeit auf ein praktisch ungeeignetes Maß ab. Wenn die Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  mehr als 145 kJ/kg beträgt, nimmt die Schlagfestigkeit ab und die praktisch erforderliche Festigkeit wird nicht erreicht.

Die Zugschlagfestigkeit  $TI$  (kJ/m<sup>2</sup>) erfüllt die Beziehung der folgenden Formel (4).  $TI$  erfüllt vorzugsweise die folgende Formel (12), stärker bevorzugt die folgende Formel (13). Wenn  $TI$  die Formel (4) nicht erfüllt, kann die mechanische Eigenschaft nicht ausgezeichnet sein.

$$TI \geq -15 \times \Delta H + 0,76 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 470 \quad (4)$$

$$TI \geq -18 \times \Delta H + 0,91 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 570 \quad (12)$$

$$TI \geq -20 \times \Delta H + 1,01 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 630 \quad (13)$$

Die Schmelzspannung  $MT$  (cN) bei 150°C erfüllt die folgende Formel (5). Die hier bezeichnete Schmelzspannung  $MT$  bedeutet einen Spannungswert, gemessen wenn ein Schmelzspannungstester, hergestellt von Toyo Seiki Seisakusho K. K. verwendet wird und ein durch eine Düse mit einem Durchmesser von 0,00209 m und einer Länge von 0,008 m mit einem mit einer Absenkgeschwindigkeit von 0,0055 m/min. bei 150°C betriebenen Stempel extrudiertes geschmolzenes Harz mit einer Wickelaufnahmegeschwindigkeit von 40 Upm/min. aufgewickelt wird.

$MT$  erfüllt vorzugsweise die folgende Formel (14), stärker bevorzugt die folgende Formel (15). Wenn  $MT$  die Formel (5) nicht erfüllt, ist die Schmelzverarbeitbarkeit durch die geringe Schmelzspannung nicht ausreichend.

$$MT \geq 6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3 \quad (5)$$

$$MT \geq 7,0 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,9 \quad (14)$$

$$MT \geq 7,9 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 5,5 \quad (15)$$

Das vorstehend beschriebene Polymer auf Ethylenbasis kann zum Beispiel durch Copolymerisieren von Ethylen mit der vorstehend beschriebenen Vinylverbindung (A) erhalten werden. Beispiele der Vinylverbindung (A) schließen Vinylcyclohexan, Vinylcyclopentan, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-penten, 3-Butyl-1-hexen, Vinyltrimethylsilan, 3-Chlor-1-buten, 3-Brom-1-buten, 3-Methoxy-1-buten, 3-Ethoxy-1-buten, 3,3-Dichlor-1-buten, 3,3-Difluor-1-buten, 3,3,3-Trifluorpropylen, 3-Hydroxy-3-methyl-1-buten, 3,4-Dihydroxy-1-buten, 3-Cyano-3-methyl-1-buten und Styrol ein. Unter ihnen sind Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Vinylcyclohexan, Vinylcyclopentan, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-penten, 3-Butyl-1-hexen und Styrol bevorzugt und gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Vinylcyclohexan, Vinylcyclopentan, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-penten und 3-Butyl-1-hexen stärker bevorzugt, und insbesondere ist Vinylcyclohexan am stärksten bevorzugt.

Als additionspolymerisierbares Monomer, das als Copolymerisationsbestandteil zusätzlich zur vorstehend beschriebenen Vinylverbindung (A) mit einem voluminösen Substituenten verwendet wird, können  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Diolefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen aufgeführt werden, und Beispiele davon schließen Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Hexadecen, 1-Eicosen, 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, Norbornen, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien und Isopren ein, und eine oder mehrere davon können gleichzeitig mit der Vinylverbindung (A) mit einem voluminösen Substituenten verwendet werden.

Das vorstehend beschriebene Polymer auf Ethylenbasis kann zum Beispiel durch Copolymerisieren von Ethylen, einem  $\alpha$ -Olefin mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und einem Diolefin mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen erhalten werden. Beispiele des  $\alpha$ -Olefins mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen schließen 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Hexadecen, 1-Eicosen, 4-Methyl-1-penten und 4-Methyl-1-hexen ein, und Beispiele des Diolefins mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen schließen 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien und 1,9-Decadien ein.

Die Molekulargewichtsverteilung  $Mw/Mn$  aller erfindungsgemäßen Polymere auf Ethylenbasis beträgt vorzugsweise 1,5 bis 5,0, stärker bevorzugt 1,6 bis 3,5, am stärksten bevorzugt 1,6 bis 2,5. Die hier bezeichnete Molekulargewichtsverteilung  $Mw/Mn$  bedeutet ein Molekulargewichtsverhältnis  $Mw/Mn$ , erhalten durch Teilen des Gewichtsmittels des Molekulargewichts  $Mw$ , bezogen auf Polystyrol, durch ein Zahlenmittel des Molekulargewichts  $Mn$ , erhalten unter folgenden Bedingungen.

Apparatur: Waters 150C, hergestellt von Waters Co.

Trennsäule: TOSOH TSKgelGMH-HT

Meßtemperatur: 145°C

Träger: ortho-Dichlorethan

Fließgeschwindigkeit: 0,000010 m<sup>3</sup>/min.

Einspritzmenge: 500  $\mu$ l

Das vorstehend beschriebene Polymer auf Ethylenbasis wird vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators, der eine Übergangsmetallverbindung umfaßt, insbesondere eines Katalysators hergestellt, der eine Übergangsmetallverbindung

mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps umfaßt.

Beispiele des Aniongerüsts des Cyclopentadientyps schließen eine  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Dimethylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Trimethylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Ethylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -n-Propylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Isopropylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -n-Butylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Indenyl-,  $\eta^5$ -Methylindenyl-,  $\eta^5$ -Dimethylindenyl-,  $\eta^5$ -Ethylindenyl-,  $\eta^5$ -Propylindenyl-,  $\eta^5$ -Isopropylindenyl-,  $\eta^5$ -n-Butylindenyl-,  $\eta^5$ -4,5,6,7-Tetrahydroindenyl-,  $\eta^5$ -Fluorenyl-,  $\eta^5$ -Methylfluorenyl- und  $\eta^5$ -Dimethylfluorenylgruppe ein.

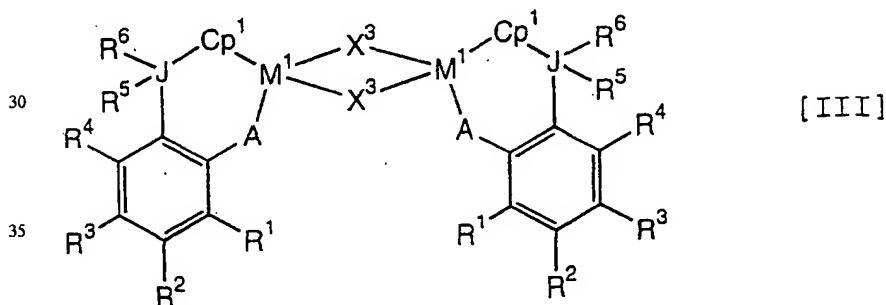
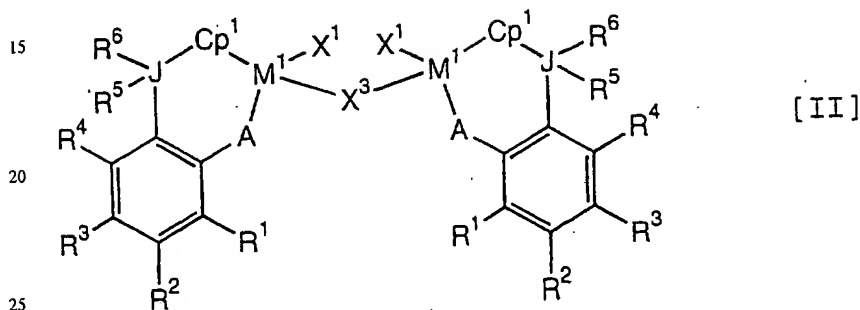
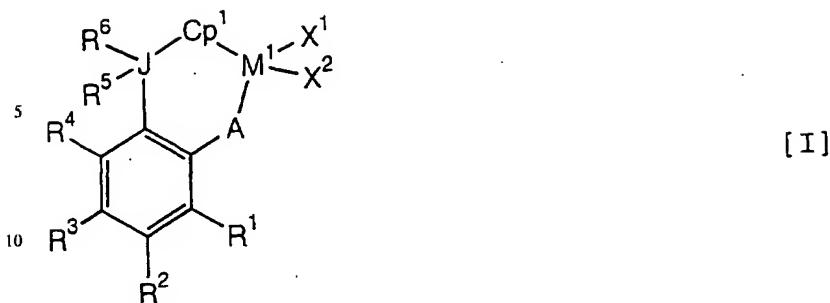
Die vorstehend beschriebenen Übergangsmetallverbindungen sind sogenannte Verbindungen auf Metallocenbasis und werden üblicherweise durch die allgemeine Formel  $ML_aX_{n-a}$  wiedergegeben (wobei M ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV oder der Lanthanoidreihe im Periodensystem darstellt, L einen Rest mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps oder einen ein Heteroatom enthaltenden Rest darstellt und mindestens einer der Reste ein Rest mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps ist. Obwohl mehrere Reste L üblicherweise gegenseitig vernetzt sind, insbesondere wenn die Reste Aniongerüste des Indenyltyps sind, können sie auch nicht vernetzt sein. X stellt ein Halogenatom, Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen dar. "n" stellt die Wertigkeit des Übergangsmetallatoms dar und "a" stellt eine ganze Zahl dar, die die Beziehung  $0 < a \leq n$  erfüllt.) und können allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

Unter den Verbindungen auf Metallocenbasis der vorstehend beschriebenen allgemeinen Formel  $ML_aX_{n-a}$  schließen spezielle Beispiele der Verbindungen, in denen M ein Zirkoniumatom darstellt, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(tert-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdibromid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(indenyl)zirkoniumdibromid, Bis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdibromid, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl, Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)zirkoniumdibromid, Bis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdibromid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienylfluorenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylen(cyclopentadienylfluorenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Cyclopentadienyldimethylaminozirkoniumdichlorid, Cyclopentadienylphenoxyzirkoniumdichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylamino)(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und Dimethylsilylen(n-butylamino)(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid ein. Es können Verbindungen auf Metallocenbasis, die mit Titan und Hafnium substituiert sind, zusätzlich zu Zirkonium als Übergangsmetallatom M veranschaulicht werden.

Alle erfindungsgemäßen Polymere auf Ethylenbasis werden vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators hergestellt, der insbesondere einen Übergangsmetallkomplex der folgenden allgemeinen Formel [I], [II] oder [III] unter den Verbindungen auf Metallocenbasis der vorstehend beschriebenen allgemeinen Formel  $ML_aX_{n-a}$  umfaßt.

(A): mindestens ein Übergangsmetallkomplex der folgenden Formel [I], [II] oder [III]:





in der M¹ ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV des Periodensystems darstellt; A ein Atom der Gruppe XVI des Periodensystems darstellt; J ein Atom der Gruppe XIV des Periodensystems darstellt; Cp¹ einen Rest mit einem Anionengerüst des Cyclopentadientyps darstellt; X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen Alkylrest, einen Arylrest, einen substituierten Silylrest, einen Alkoxyrest, einen Aryloxyrest, einen disubstituierten Aminorest darstellen; und die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ gegebenenfalls kombiniert werden können, wobei sie einen Ring bilden.

X³ stellt ein Atom der Gruppe XVI im Periodensystem dar; zwei Reste M¹, A, J, Cp¹, X¹, X², X³, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ können gleich oder verschieden sein.

(A) Der Übergangsmetallkomplex wird erklärt.

In der allgemeinen Formel [I], [II] und [III] ist das durch M¹ dargestellte Übergangsmetallatom ein Übergangsmetallelement der Gruppe IV des Periodensystems (überarbeitete Version 1989 von IUPAC, Nomenklatur anorganische Chemie) und Beispiele davon schließen ein Titanatom, Zirkoniumatom oder Hafniumatom, vorzugsweise ein Titanatom oder Zirkoniumatom, ein.

Beispiele des durch "A" in der allgemeinen Formel [I], [II] oder [III] wiedergegebenen Atoms der Gruppe XVI des Periodensystems schließen ein Sauerstoffatom, Schwefelatom und Selenatom und vorzugsweise ein Sauerstoffatom ein.

Beispiele des durch "J" in der allgemeinen Formel [I], [II] oder [III] wiedergegebenen Atoms der Gruppe XIV des Periodensystems schließen ein Kohlenstoffatom, Siliciumatom und Germaniumatom, vorzugsweise ein Kohlenstoffatom oder ein Siliciumatom, ein.

Beispiele des durch Cp¹ wiedergegebenen Rests mit einem Anionengerüst des Cyclopentadientyps schließen eine η⁵-(substituierte)-Cyclopentadienylgruppe, η⁵-(substituierte)-Indenylgruppe und η⁵-(substituierte)-Fluorenylgruppe ein. Beispiele davon sind eine η⁵-Cyclopentadienyl-, η⁵-Methylcyclopentadienyl-, η⁵-Dimethylcyclopentadienyl-, η⁵-Trimethylcyclopentadienyl-, η⁵-Tetramethylcyclopentadienyl-, η⁵-Ethylcyclopentadienyl-, η⁵-n-Propylcyclopentadienyl-, η⁵-Isopropylcyclopentadienyl-, η⁵-n-Butylcyclopentadienyl-, η⁵-sec-Butylcyclopentadienyl-, η⁵-tert-Butylcyclopentadienyl-, η⁵-n-Pentylcyclopentadienyl-, η⁵-Neopentylcyclopentadienyl-, η⁵-n-Hexylcyclopentadienyl-, η⁵-n-Octylcyclopentadienyl-, η⁵-n-Phenylcyclopentadienyl-, η⁵-Naphthylcyclopentadienyl-, η⁵-Trimethylsilylcyclopentadienyl-, η⁵-Triethylsilylcyclopentadienyl-, η⁵-tert-Butyldimethylsilylcyclopentadienyl-, η⁵-Indenyl-, η⁵-Methylindenyl-, η⁵-Dimethylindenyl-, η⁵-Ethylindenyl-, η⁵-n-Propylindenyl-, η⁵-Isopropylindenyl-, η⁵-n-Butylindenyl-, η⁵-sec-Butylindenyl-, η⁵-tert-Butylindenyl-, η⁵-n-Pentylindenyl-, η⁵-Neopentylindenyl-, η⁵-n-Hexylindenyl-, η⁵-n-Octylindenyl-, η⁵-n-Decylindenyl-, η⁵-Phenylindenyl-, η⁵-Methylphenylindenyl-, η⁵-Naphthylindenyl-, η⁵-Trimethylsilylindenyl-, η⁵-Triethylsilylindenyl-, η⁵-tert-Butyldimethylsilylindenyl-, η⁵-Tetrahydroindenyl-, η⁵-Fluorenyl-, η⁵-Methylfluorenyl-, η⁵-Dime-

thylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Ethylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Diethylfluorenyl-,  $\eta^5$ -n-Propylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Di-n-propylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Isopropylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Diisopropylfluorenyl-,  $\eta^5$ -n-Butylfluorenyl-,  $\eta^5$ -sec-Butylfluorenyl-,  $\eta^5$ -tert-Butylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Di-n-butylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Di-sec-butylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Di-tert-butylfluorenyl-,  $\eta^5$ -n-Pentylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Neopentylfluorenyl-,  $\eta^5$ -n-Hexylfluorenyl-,  $\eta^5$ -n-Octylfluorenyl-,  $\eta^5$ -n-Decylfluorenyl-,  $\eta^5$ -n-Dodecylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Phenylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Diphenylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Methylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Naphthylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Trimethylsilylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Bis-trimethylsilylfluorenyl-,  $\eta^5$ -Triethylsilylfluorenyl- und  $\eta^5$ -tert-Butyldimethylsilylfluorenylgruppe, vorzugsweise eine  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -tert-Butylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Tetramethylcyclopentadienyl-,  $\eta^5$ -Indenyl- und  $\eta^5$ -Fluorenylgruppe ein.

Beispiele des Halogenatoms in den Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  schließen ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Jodatom, vorzugsweise ein Chloratom oder Bromatom und stärker bevorzugt ein Chloratom, ein.

Als Alkylrest in den Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ist ein Alkylrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele eines solchen Alkylrests schließen eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, Neopentyl-, Amyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Pentadecyl- und n-Eicosylgruppe, vorzugsweise eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert-Butyl- oder Amylgruppe, ein.

Diese Alkylreste können mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, substituiert sein. Beispiele der Alkylreste mit 1–20 Kohlenstoffatomen, die mit (einem) Halogenatom(en) substituiert sind, schließen eine Fluormethyl-, Difluormethyl-, Trifluormethyl-, Chlormethyl-, Dichlormethyl-, Trichlormethyl-, Brommethyl-, Dibrommethyl-, Tribrommethyl-, Jodmethyl-, Dijodmethyl-, Trijodmethyl-, Fluorethyl-, Difluorethyl-, Trifluorethyl-, Tetrafluorethyl-, Pentafluorethyl-, Chlorethyl-, Dichlorethyl-, Trichlorethyl-, Tetrachlorethyl-, Pentachlorethyl-, Bromethyl-, Dibromethyl-, Tribromethyl-, Tetrabromethyl-, Pentabromethyl-, Perfluorpropyl-, Perfluorbutyl-, Perfluoropentyl-, Perfluorhexyl-, Perfluorheptyl-, Perfluoroctyl-, Perfluordecyl-, Perfluorundecyl-, Perfluoreicosyl-, Perchlorpropyl-, Perchlorbutyl-, Perchlorpentyl-, Perchlorhexyl-, Perchlorheptyl-, Perchloroctyl-, Perchlordecyl-, Perchlorundecyl-, Perchlortridecyl-, Perchlorpentadecyl-, Perchlorheptadecyl-, Perchlornonadecyl- oder Perbrommethylgruppe ein.

Diese Alkylreste können teilweise mit einem Alkoxyrest, wie Methoxygruppe, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) substituiert sein.

Als Aralkylrest in den Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ist ein Aralkylrest mit 7–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele des Aralkylrests schließen eine Benzyl-, (2-Methylphenyl)methyl-, (3-Methylphenyl)methyl-, (4-Methylphenyl)methyl-, (2,3-Dimethylphenyl)methyl-, (2,4-Dimethylphenyl)methyl-, (2,5-Dimethylphenyl)methyl-, (2,6-Dimethylphenyl)methyl-, (3,4-Dimethylphenyl)methyl-, (4,6-Dimethylphenyl)methyl-, (2,3,4-Trimethylphenyl)methyl-, (2,3,5-Trimethylphenyl)methyl-, (2,3,6-Trimethylphenyl)methyl-, (3,4,5-Trimethylphenyl)methyl-, (2,4,6-Trimethylphenyl)methyl-, (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)methyl-, (2,3,4,6-Tetramethylphenyl)methyl-, (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)methyl-, (Pentamethylphenyl)methyl-, (Ethylphenyl)methyl-, (n-Propylphenyl)methyl-, (Isopropylphenyl)methyl-, (n-Butylphenyl)methyl-, (sec-Butylphenyl)methyl-, (tert-Butylphenyl)methyl-, (n-Pentylphenyl)methyl-, (Neopentylphenyl)methyl-, (n-Hexylphenyl)methyl-, (n-Octylphenyl)methyl-, (n-Decylphenyl)methyl-, (n-Dodecylphenyl)methyl-, (n-Tetradecylphenyl)methyl-, Naphthylmethyl- und Anthracenylmethylgruppe und vorzugsweise eine Benzylgruppe ein.

Diese Aralkylreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) substituiert sein.

Als Arylrest in den Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ist ein Arylrest mit 6–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele solcher Arylreste schließen eine Phenyl-, 2-Tolyl-, 3-Tolyl-, 4-Tolyl-, 2,3-Xyl-, 2,4-Xyl-, 2,5-Xyl-, 2,6-Xyl-, 3,4-Xyl-, 3,5-Xyl-, 2,3,4-Trimethylphenyl-, 2,3,5-Trimethylphenyl-, 2,3,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 3,4,5-Trimethylphenyl-, 2, 3, 4, 5-Tetramethylphenyl-, 2,3,4,6-Tetramethylphenyl-, 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-, Pentamethylphenyl-, Ethylphenyl-, n-Propylphenyl-, Isopropylphenyl-, n-Butylphenyl-, sec-Butylphenyl-, tert-Butylphenyl-, n-Pentylphenyl-, Neopentylphenyl-, n-Hexylphenyl-, n-Octylphenyl-, n-Decylphenyl-, n-Dodecylphenyl-, n-Tetradecylphenyl-, Naphthyl- und Anthracenylgruppe und vorzugsweise eine Phenylgruppe ein.

Diese Arylreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) substituiert sein.

Der substituierte Silylrest in den Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ist ein mit einem Kohlenwasserstoffrest substituierter Silylrest, und Beispiele des Kohlenwasserstoffrests schließen einen Alkylrest mit 1–10 Kohlenstoffatomen, wie eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl- und Cyclohexylgruppe, und einen Arylrest, wie eine Phenylgruppe, ein. Beispiele des substituierten Silylrests mit 1–20 Kohlenstoffatomen schließen einen monosubstituierten Silylrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen, wie eine Methylsilyl-, Ethylsilyl- und Phenylsilylgruppe; einen disubstituierten Silylrest mit 2–20 Kohlenstoffatomen, wie eine Dimethylsilyl-, Diethylsilyl- und Diphenylsilylgruppe; und einen trisubstituierten Silylrest mit 3–20 Kohlenstoffatomen, wie eine Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Tri-n-propylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Tri-n-butylsilyl-, Tri-sec-butylsilyl-, Tri-tert-butylsilyl-, Triisobutylsilyl-, tert-Butyldimethylsilyl-, Tri-n-pentylsilyl-, Tri-n-hexylsilyl-, Tricyclohexylsilyl- und Triphenylsilylgruppe und vorzugsweise eine Trimethylsilyl-, tert-Butyldimethylsilyl- oder Triphenylsilylgruppe, ein.

Der Kohlenwasserstoffrest dieser substituierten Silylreste kann mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Jodatom, und/oder einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) substituiert sein.

Bezüglich des Alkoxyrests in den Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ist ein Alkoxyrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele solcher Alkoxyreste schließen eine Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, sec-Butoxy-, tert-Butoxy-, n-Pentoxy-, Neopentoxy-, n-Hexoxy-, n-Octoxy-, n-Dodecoxy-, n-Pentadecoxy- und n-Eicosoxygruppe und vorzugsweise eine Methoxy-, Ethoxy- oder tert-Butoxygruppe, ein.

Diese Alkoxyreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Jodatom, ein-

nem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) substituiert sein.

In bezug auf den Aralkyloxyrest in den Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ist ein Aralkyloxyrest mit 7–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele des Aralkyloxyrests schließen eine Benzyloxy-, (2-Methylphenyl)methoxy-, (3-Methylphenyl)methoxy-, (4-Methylphenyl)methoxy-, (2,3-Dimethylphenyl)methoxy-, (2,4-Dimethylphenyl)methoxy-, (2,5-Dimethylphenyl)methoxy-, (2,6-Dimethylphenyl)methoxy-, (3,4-Dimethylphenyl)methoxy-, (3,5-Dimethylphenyl)methoxy-, (2,3,4-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,3,5-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,3,6-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,4,5-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,4,6-Trimethylphenyl)methoxy-, (3,4,5-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)methoxy-, (2,3,4,6-Tetramethylphenyl)methoxy-, (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)methoxy-, (Pentamethylphenyl)methoxy-, (Ethylphenyl)methoxy-, (n-Propylphenyl)methoxy-, (Isopropylphenyl)methoxy-, (n-Butylphenyl)methoxy-, (sec-Butylphenyl)methoxy-, (tert-Butylphenyl)methoxy-, (n-Hexylphenyl)methoxy-, (n-Octylphenyl)methoxy-, (n-Decylphenyl)methoxy-, (n-Tetradecylphenyl)methoxy-, Naphthylmethoxy- und Anthracenylmethoxygruppe und vorzugsweise eine Benzyloxygruppe ein.

Diese Aralkyloxyreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) substituiert sein.

Beispiele des Aryloxyrests in den Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  schließen einen Aryloxyrest mit 6–20 Kohlenstoffatomen, wie eine Phenoxy-, 2-Methylphenoxy-, 3-Methylphenoxy-, 4-Methylphenoxy-, 2,3-Dimethylphenoxy-, 2,4-Dimethylphenoxy-, 2,5-Dimethylphenoxy-, 2,6-Dimethylphenoxy-, 3,4-Dimethylphenoxy-, 3,5-Dimethylphenoxy-, 2,3,4-Trimethylphenoxy-, 2,3,5-Trimethylphenoxy-, 2,3,6-Trimethylphenoxy-, 2,4,5-Trimethylphenoxy-, 2,4,6-Trimethylphenoxy-, 3,4,5-Trimethylphenoxy-, 2,3,4,5-Tetramethylphenoxy-, 2,3,4,6-Tetramethylphenoxy-, 2,3,5,6-Tetramethylphenoxy-, Pentamethylphenoxy-, Ethylphenoxy-, n-Propylphenoxy-, Isopropylphenoxy-, n-Butylphenoxy-, sec-Butylphenoxy-, tert-Butylphenoxy-, n-Hexylphenoxy-, n-Octylphenoxy-, n-Decylphenoxy-, n-Tetradecylphenoxy-, Naphthoxy- und Anthracenoxgruppe, ein.

Diese Aryloxyreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) substituiert sein.

Der disubstituierte Aminorest in den Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ist ein mit zwei Kohlenwasserstoffresten substituierter Aminorest. Beispiele des Kohlenwasserstoffrests schließen einen Alkylrest mit 1–10 Kohlenstoffatomen, wie eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl- und Cyclohexylgruppe, einen Arylrest mit 6–10 Kohlenstoffatomen (wie eine Phenylgruppe); und einen Aralkylrest mit 7–10 Kohlenstoffatomen ein. Beispiele des disubstituierten Aminorests mit Kohlenwasserstoffresten mit 1–10 Kohlenstoffatomen schließen eine Dimethylamino-, Diethylamino-, Di-n-propylamino-, Diisopropylamino-, Di-n-butylamino-, Di-sec-butylamino-, Di-tert-butylamino-, Diisobutylamino-, tert-Butylisopropylamino-, Di-n-hexylamino-, Di-n-octylamino-, Di-n-decylamino-, Diphenylamino-, Bistrimethylsilylamino- und Bis-tert-butyl-dimethylsilylamino- und vorzugsweise eine Dimethylamino- oder Diethylaminogruppe ein.

Diese disubstituierten Aminoreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) substituiert sein.

Die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  können gegebenenfalls kombiniert werden, wobei sie einen Ring bilden.  $R^1$  ist vorzugsweise ein Alkylrest, ein Aralkylrest, ein Arylrest oder ein substituierter Silylrest.

$X^1$  und  $X^2$  stellen unabhängig vorzugsweise ein Halogenatom, einen Alkylrest, einen Aralkylrest, einen Alkoxyrest, einen Aryloxyrest oder einen disubstituierten Aminorest, stärker bevorzugt ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest, dar.

Beispiele des Atoms der Gruppe XVI des Periodensystems schließen ein Sauerstoffatom, Schwefelatom, Selenatom und vorzugsweise ein Sauerstoffatom ein.

Beispiele des Übergangsmetallkomplexes der allgemeinen Formel [I] schließen Methylen(cyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(cyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-dimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)-titandichlorid, Methylen(cyclopentadienyl)(3-trimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(methylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(methylcyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-dimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(methylcyclopentadienyl)(3-trimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)-titandichlorid, Methylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-dimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-trimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-dimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-trimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-

[illegible]

tyldimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-trimethylsilyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Übergangsmetallkomplexe, in denen J in der chemischen Formel [I] ein Kohlenstoffatom ist, wie Verbindungen, in denen das Titanatom dieser Verbindungen durch Zirkonium oder Hafnium ersetzt ist, Verbindungen, in denen das Dichlorid dieser Verbindungen durch Dibromid, Dijodid, Bis(dimethylamid), Bis(diethylamid), Di-n-butoxid oder Diisopropoxid ersetzt ist, Verbindungen, in denen die Cyclopentadienylgruppe dieser Verbindungen durch eine Dimethylcyclopentadienyl-, Trimethylcyclopentadienyl-, n-Butylcyclopentadienyl-, tert-Butyldimethylsilylcyclopentadienyl- oder Indenylgruppe ersetzt ist, und Verbindungen, in denen die 3,5-Dimethyl-2-phenoxygruppe dieser Verbindungen durch eine 2-Phenoxy-, 3-Methyl-2-phenoxy-, 3,5-Di-tert-butyl-2-phenoxy-, 3-Phenyl-5-methyl-2-phenoxy-, 3-tert-Butyldimethylsilyl-2-phenoxy- oder 3-Trimethylsilyl-2-phenoxygruppe ersetzt ist; und Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dime-

thylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid und Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(1-naphthoxy-2-yl)titandichlorid, die Verbindungen, in denen die (Cyclopentadienyl)-Gruppe dieser Verbindungen durch eine (Dimethylcyclopentadienyl)-, (Trimethylcyclopentadienyl)-, (Ethylcyclopentadienyl)-, (n-Propylcyclopentadienyl)-, (Isopropylcyclopentadienyl)-, (sec-Butylcyclopentadienyl)-, (Isobutylcyclopentadienyl)-, (tert-Butyldimethylsilylcyclopentadienyl)-, (Phenylcyclopentadienyl)-, (Methylindenyl)- oder (Phenylindenyl)-Gruppe ersetzt wurde, die Verbindungen, in denen die (2-Phenoxy)-Gruppe durch eine (3-Phenyl-2-phenoxy)-, (3-Trimethylsilyl-2-phenoxy)- oder (3-tert-Butyldimethylsilyl-2-phenoxy)-Gruppe ersetzt wurde; die Verbindungen, in denen die Dimethylsilylgruppe durch eine Diethylsilyl-, Diphenylsilyl- oder Dimethoxysilylgruppe ersetzt wurde; die Verbindungen, in denen das Titanatom durch ein Zirkonium- oder Hafniumatom ersetzt wurde; die Verbindungen, in denen das Dichlorid durch ein Dibromid-, Dijodid, Bis(dimethylamid), Bis(diethylamid), Di-n-butoxid oder Diisopropoxid ersetzt wurde, die Übergangsmetallkomplexe sind, in denen J in der chemischen Formel [I] ein anderes Atom der Gruppe XIV des Periodensystems als ein Kohlenstoffatom ist, ein.

Beispiele des Übergangsmetallkomplexes der allgemeinen Formel [II] schließen ein:

$\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(4-methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid} und  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid}.

Beispiele des Übergangsmetallkomplexes der allgemeinen Formel [III] schließen ein:

Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan} und Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}.

Unter den aufgeführten Übergangsmetallkomplexen der allgemeinen Formel [I], [II] oder [III] sind Isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid,  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid}, Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid}.



{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan} und Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan} bevorzugt.

- Insbesondere werden ein Polymer auf Ethylenbasis, das die Formeln (2) und (3) der vorliegenden Erfindung erfüllt, und ein Polymer auf Ethylenbasis, das die Formeln (4) und (5) der vorliegenden Erfindung erfüllt und unter Verwendung eines Diolefins als Polymerisationsbestandteil erhalten wird, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators hergestellt, der einen Übergangsmetallkomplex, wie Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan dichlorid, Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan dimethoxid,  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan chlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan methoxid} und Di- $\mu$ -oxobis{dimethylsilylen( $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, umfaßt. Andererseits wird ein Polymer auf Ethylenbasis, das die Formeln (4) und (5) der vorliegenden Erfindung erfüllt und ohne Verwendung eines Diolefins als Polymerisationsbestandteil erhalten wird, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators hergestellt, der einen Übergangsmetallkomplex, wie Isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan dichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan dimethoxid,  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan chlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan methoxid} und Di- $\mu$ -oxobis{isopropyliden( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan}, umfaßt.

- Der Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel [I] kann gemäß dem in WO 97/03992 beschriebenen Verfahren synthetisiert werden, das hier vollständig durch Bezugnahme eingeschlossen ist. Der Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel [II] oder [III] kann durch Umsetzung des Übergangsmetallkomplexes der allgemeinen Formel [I] mit 0,5 oder 1 Äquivalentmenge Wasser hergestellt werden. In diesem Fall können ein Verfahren, daß der Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel [I] direkt mit dem erforderlichen Wasser umgesetzt wird, und ein Verfahren angewandt werden, daß der Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel [I] in ein getrocknetes Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffe, gegossen und ein das erforderliche Wasser enthaltendes Inertgas durch das Lösungsmittel geleitet wird.

- Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete Katalysator ist vorzugsweise ein Katalysator, der die Übergangsmetallverbindung und Verbindung (B) und/oder Verbindung (C) umfaßt.

Die Aluminiumverbindungen (B) sind eine oder mehrere Aluminiumverbindungen, ausgewählt aus folgenden (B1)–(B3).

- (B1) Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel  $E^1_a AlZ_{3-a}$ ,  
 (B2) cyclisches Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $\{-Al(E^2)-O-\}_b$  und  
 (B3) lineares Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c AlE^3_2$

- (wobei  $E^1$ ,  $E^2$  und  $E^3$  jeweils einen Kohlenwasserstoffrest darstellen und alle Reste  $E^1$ ,  $E^2$  und  $E^3$  gleich oder verschieden sein können; Z ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom darstellt und alle Reste Z gleich oder verschieden sein können; a folgende Gleichung:  $0 < a \leq 3$  erfüllt; b eine ganze Zahl von 2 oder mehr darstellt; und c eine ganze Zahl von 1 oder mehr darstellt.)

Als Kohlenwasserstoffrest in  $E^1$ ,  $E^2$  und  $E^3$  ist ein Kohlenwasserstoffrest mit 1–8 Kohlenstoffatomen bevorzugt und ein Alkylrest stärker bevorzugt.

- Spezielle Beispiele der durch die allgemeine Formel  $E^1_a AlZ_{3-a}$  wiedergegebenen Organoaluminiumverbindung (B1) schließen eine Trialkylaluminiumverbindung, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tripropylaluminium, Triisobutylaluminium und Trihexylaluminium; Dialkylaluminiumchlorid, wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dipropylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid und Dihexylaluminiumchlorid; Alkylaluminiumdichlorid, wie Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Propylaluminiumdichlorid, Isobutylaluminiumdichlorid und Hexylaluminiumdichlorid; und Dialkylaluminiumhydrid, wie Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Dipropylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid und Dihexylaluminiumhydrid, ein.

Unter ihnen ist eine Trialkylaluminiumverbindung bevorzugt, und Triethylaluminium und Triisobutylaluminium sind stärker bevorzugt.

- Spezielle Beispiele von  $E^2$  und  $E^3$  im cyclischen Aluminoxan (B2) mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $\{-Al(E^2)-O-\}_b$  und im linearen Aluminoxan (B3) mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c AlE^3_2$  schließen Alkylreste, wie eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl- und Neopentylgruppe, ein. b ist eine ganze Zahl von nicht weniger als 2 und c ist eine ganze Zahl von nicht weniger als 1.  $E^2$  und  $E^3$  sind vorzugsweise Methylgruppen oder Isobutylgruppen, b ist vorzugsweise 2 bis 40, und c ist vorzugsweise 1 bis 40.

- Das vorstehende Aluminoxan wird mit verschiedenen Verfahren hergestellt. Das Verfahren ist nicht besonders beschränkt, und das Aluminoxan kann gemäß bekannten Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel wird es durch Inkontaktbringen einer Lösung, hergestellt durch Lösen einer Trialkylaluminiumverbindung (z. B. Trimethylaluminium) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Benzol und aliphatischer Kohlenwasserstoff), mit Wasser hergestellt. Es kann auch ein Verfahren des Inkontaktbringens einer Trialkylaluminiumverbindung (z. B. Trimethylaluminium) mit einem Kristallwasser enthaltenden Metallsalz (z. B. Kupfersulfathydrat) hergestellt werden.

- Die Borverbindung (C) wird wie folgt erklärt:

Als Borverbindung (C) kann jede Borverbindung (C1) der allgemeinen Formel  $BQ^1Q^2Q^3$ , Borverbindung (C2) der allgemeinen Formel  $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  und Borverbindung (C3) der allgemeinen Formel  $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  verwendet werden.

- In der Borverbindung (C1) der allgemeinen Formel  $BQ^1Q^2Q^3$  stellt B ein dreiwertiges Boratom im Wertigkeitszustand dar; und  $Q^1$  bis  $Q^3$  können gleich oder verschieden sein und stellen ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest, einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest, einen substituierten Silylrest, einen Alkoxyrest oder einen disubstituierten Amino- rest dar.  $Q^1$  bis  $Q^3$  stellen vorzugsweise ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen, einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen, einen substituierten Silylrest mit 1–20 Kohlen-

stoffatomen, einen Alkoxyrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen oder einen disubstituierten Aminorest mit 2–20 Kohlenstoffatomen dar.  $Q^1$  bis  $Q^3$  stellen stärker bevorzugt ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen oder einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen dar.  $Q^1$  bis  $Q^3$  stellen noch weiter bevorzugt einen fluorierten Kohlenwasserstoffrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Fluoratom dar.  $Q^1$  bis  $Q^3$  stellen insbesondere bevorzugt einen fluorierten Arylrest mit 6–20 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Fluoratom dar. 5

Spezielle Beispiele der Verbindung (C1) schließen Tris(pentafluorphenyl)boran, Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)boran, Tris(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)boran, Tris(3,4,5-trifluorphenyl)boran, Tris(2,3,4-trifluorphenyl)boran und Phenylbis(pentafluorphenyl)boran ein. Unter ihnen ist Tris(pentafluorphenyl)boran am stärksten bevorzugt.

In der Borverbindung (C2) der allgemeinen Formel  $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  stellt  $G^+$  ein anorganisches oder organisches Kation dar; stellt B ein dreiwertiges Boratom im Wertigkeitsstatus dar; und weisen  $Q^1$  bis  $Q^4$  die gleiche Bedeutung wie die Reste  $Q^1$  bis  $Q^3$  vorstehend in (C1) auf. 10

In der Verbindung der allgemeinen Formel  $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  schließen spezielle Beispiele von  $G^+$  als anorganisches Kation ein Ferroceniumkation, alkylsubstituiertes Ferroceniumkation und Silberkation und spezielle Beispiele von  $G^+$  als organisches Kation ein Triphenylmethylkation ein.  $G^+$  schließt vorzugsweise ein Carbeniumkation, stärker bevorzugt ein Triphenylmethylkation, ein. Beispiele von  $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  schließen Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrakis(2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)borat, Tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)borat, Tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)borat, Tetrakis(2,3,4-trifluorphenyl)borat, Phenyltris(pentafluorphenyl)borat und Tetrakis(3,5-bis(trifluorphenyl)methyl)borat ein. 15

Beispiele der speziellen Kombination von ihnen schließen Ferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, 1,1'-Dime-  
thylferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Silbertetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triphenylmethyltetrakis(penta-  
fluorphenyl)borat und Triphenylmethyltetrakis(3,5-bis(trifluorphenyl)methyl)borat ein. Unter ihnen ist Triphenylmethyltetra-  
kis(pentafluorphenyl)borat am stärksten bevorzugt. 20

In der Verbindung (C3) der allgemeinen Formel  $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  stellt L eine neutrale Lewis-Base dar; stellt  $(L-H)^+$  eine Brönsted-Säure dar; stellt B ein dreiwertiges Boratom im Wertigkeitszustand dar; und weisen  $Q^1$  bis  $Q^4$  die vor-  
stehend für  $Q^1$  bis  $Q^3$  angegebene Bedeutung (C1) auf. 25

In der Verbindung der allgemeinen Formel  $(L-H) + (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  schließen spezielle Beispiele von  $(L-H)^+$  als Brön-  
sted-Säure trialkylsubstituiertes Ammonium, N,N-Dialkylanilinium, Dialkylammonium und Triarylphosphonium ein,  
und spezielle Beispiele von  $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  schließen die gleichen wie vorstehend beschrieben ein.

Beispiele der speziellen Kombination von ihnen schließen Triethylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tripropy-  
lammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(nbutyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(n-butyl)ammoni-  
umtetrakis(3,5-bis(trifluormethylphenyl)borat, N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Diethyla-  
niliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-2,4,6-Pentamethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dime-  
thylaniliniumtetrakis(3,5-bis(trifluormethylphenyl)borat, Diisopropylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Dicy-  
clohexylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triphenylphosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(meth-  
ylphenyl)phosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(pentafluor-  
phenyl)borat ein. Unter ihnen ist Tri(n-butyl)-ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder N,N-Dimethylanilini-  
umtetrakis(pentafluorphenyl)borat am stärksten bevorzugt. 30

Jeder Katalysatorbestandteil wird so verwendet, daß das Molverhältnis von (B) zu (A) vorzugsweise 0,1 bis 10000,  
stärker bevorzugt 5 bis 2000, und das Molverhältnis von (C) zu (A) vorzugsweise 0,01 bis 100, stärker bevorzugt 0,5 bis  
20, beträgt. 40

In bezug auf die Konzentration jedes im Zustand einer Lösung oder im Zustand einer Suspension im Lösungsmittel  
verwendeten Katalysatorbestandteils, wird eine beliebige Wahl, abhängig von z. B. der Kapazität der Apparatur für die  
Zufuhr jedes Bestandteils zum Polymerisationsreaktor, getroffen. Jeder Bestandteil wird so verwendet, daß die Menge an  
(A) vorzugsweise 0,01 bis 500 mmol/kg, stärker bevorzugt 0,05 bis 100 mmol/kg, weiter bevorzugt 0,05 bis 50 mmol/kg,  
beträgt, die Menge an (B) vorzugsweise 0,01 bis 10000 mmol/kg, stärker bevorzugt 0,1 bis 5000 mmol/kg, weiter bevor-  
zugt 0,1 bis 2000 mmol/kg, in bezug auf Al-Atome beträgt und die Menge an (C) vorzugsweise 0,01 bis 500 mmol/kg,  
stärker bevorzugt 0,05 bis 200 mmol/kg, weiter bevorzugt 0,05 bis 100 mmol/kg, beträgt. 45

Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete Katalysator kann mit einem Übergangsmetallkomplex, Verbindung  
(B), (C) und/oder einem granularen Träger, der einen anorganischen Träger, wie  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ , und einem organischen  
Polymerträger, wie z. B. einem Olefinpolymer, wie Ethylen und Styrol, enthält, kombiniert werden. 50

Das Verfahren zur Polymerisation eines erfindungsgemäßen Polymers auf Ethylenbasis ist nicht besonders beschränkt;  
und Beispiele davon schließen ein Flüssigphasenpolymerisationsverfahren, Hochdruckionenpolymerisationsverfahren  
und Gasphasenpolymerisationsverfahren ein. Der Polymerisationsmodus kann jeder chargenweise und kontinuierliche  
Modus sein, und ein kontinuierlicher Modus ist bevorzugt. Als Reaktionsbehälter kann ein Reaktionsbehälter des Rühr-  
badtyps oder ein Reaktionsbehälter des Rohrtyps üblicherweise verwendet werden. Eine Polymerisation kann in einem  
einzelnen Reaktionsbereich durchgeführt werden. Jedoch kann der eine Reaktionsbehälter in mehrere Reaktionsbereiche  
aufgeteilt oder eine Mehrzahl von Reaktionsbehältern für die Polymerisation in Reihe oder parallel verbunden werden.  
Wenn eine Mehrzahl von Reaktionsbehältern verwendet wird, kann jede Bad-Bad-Kombination oder Bad-Rohr-Kombi-  
nation möglich sein. In einem Verfahren zur Polymerisation in einer Mehrzahl von Reaktionsbereichen oder in einer  
Mehrzahl von Reaktionsbehältern können Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften auch durch Ändern von Tem-  
peratur, Druck und Gaszusammensetzung in jedem Reaktionsbereich hergestellt werden. Weiter kann in der vorliegen-  
den Erfindung ein Kettenübertragungsmittel, wie z. B. Wasserstoff, ebenfalls zum Einstellen des Molekulargewichts ei-  
nes Copolymers zugegeben werden. 55

Wenn die Polymerisation mit einem Flüssigphasenpolymerisationsverfahren durchgeführt wird, können als verwen-  
detes Lösungsmittel, Lösungsmittel auf Basis eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, wie Butan, Hexan und Heptan; Lö-  
sungsmittel auf Basis eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, wie Toluol und Xylol, zum Beispiel aufgeführt werden,  
und die Polymerisationstemperatur liegt im Bereich von 10 bis 120°C, und der Ethylen-  
druck liegt üblicherweise im Be-  
reich von 0,1 bis 5 MPa. 60



Wenn die Polymerisation mit einem Hochdruckkationenpolymerisationsverfahren durchgeführt wird, liegt der Polymerisationsdruck üblicherweise im Bereich von 25 bis 500 MPa und die Polymerisationstemperatur üblicherweise im Bereich von 130 bis 350°C, und die Polymerisation wird vom Standpunkt des Molekulargewichts vorzugsweise in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt.

- 5 Wenn die Polymerisation mit einem Gasphasenpolymerisationsverfahren durchgeführt wird, liegt die Polymerisationstemperatur üblicherweise im Bereich von 50 bis 100°C und der Ethylen-Druck üblicherweise im Bereich von 1 bis 5 MPa.

Weiter ist das erfindungsgemäße Polymer auf Ethylenbasis für eine Folie, ein flächiges Erzeugnis oder einen Formkörper geeignet, da es ausgezeichnete Eigenschaften, wie vorstehend beschrieben, aufweist. Insbesondere sind geformte Folien, erhalten durch Blasfolienform-Verarbeitung, wobei ein erfindungsgemäßes geschmolzenes Copolymer auf Ethylenbasis durch eine runde Form extrudiert und die in Form eines Rohrs gequollene Folie aufgewickelt wird, oder durch T-Formfolienformverarbeitung, wobei ein erfindungsgemäßes geschmolzenes Copolymer auf Ethylenbasis durch eine gerade Form extrudiert und die Folie aufgewickelt wird, und geformte flächige Erzeugnisse, erhalten durch Kalandrierformverarbeitung, äußerst geeignet z. B. als Verpackungsmaterialien und flächige Materialien, da sie ausgezeichnet in Transparenz und mechanischer Natur sind.

Weiter kann eine Mehrschichtfolie oder ein flächiges Erzeugnis mit anderen Materialien, die zwei oder mehrere Schichten enthalten, auch hergestellt werden. Diese können mit verschiedenen bekannten Laminierungsverfahren, wie einem Coextrusionsverfahren, Trockenlaminierungsverfahren, Sandwich-Laminierungsverfahren und Extrusionslaminierungsverfahren, hergestellt werden. Hier können als anderes Material bekannte Materialien, wie Papier, Pappe, dünne Aluminiumfolie, Cellophan, Nylon, (PET), (PP), Polyvinylidenchlorid, (EVOH) und verschiedene Haftharze, aufgeführt werden. Ein geformter Gegenstand, erhalten durch Blasformverarbeitung und Spritzformverarbeitung, ist auch z. B. als Behältermaterial äußerst geeignet, da er ausgezeichnet in Transparenz und mechanischer Natur ist.

In einer Folie, einem flächigen Erzeugnis oder Formkörper der vorliegenden Erfindung können bekannte Zusätze, wie Antioxidationsmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, Gleitmittel, Antiblockiermittel, Antistatikmittel, Antibeschlagsmittel, Antitropfmittel, Pigmente und Füllstoffe, zugegeben werden. Weiter können bekannte Polymersubstanzen, wie Polyethylen geringer Dichte aus einem Radikalpolymerisationsverfahren, Polyethylen hoher Dichte, lineares Polyethylen geringer Dichte, Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisations-Elastomer und Polypropylen ebenfalls eingemischt werden.

Eine Folie oder ein flächiges Erzeugnis der vorliegenden Erfindung kann einer bekannten Nachbehandlung, wie Koronaentladungsbehandlung, Plasmabehandlung, Ozonbehandlung, UV-Bestrahlung und Bestrahlung mit Elektronenstrahl, unterzogen werden.

Wie vorstehend beschrieben kann gemäß der vorliegenden Erfindung, ein Polymer auf Ethylenbasis, das ausgezeichnet in Transparenz, mechanischer Natur und Viskoelastizität ist, ein Polymer auf Ethylenbasis mit ausgezeichneter mechanischer Eigenschaft und ein Polymer auf Ethylenbasis mit ausgezeichneter Verarbeitungseigenschaft und mechanischer Festigkeit bereitgestellt werden.

55 Ebenfalls kann gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur effizienten Herstellung des vorstehend beschriebenen Polymers auf Ethylenbasis bereitgestellt werden.

Weiter kann gemäß der vorliegenden Erfindung eine Folie, ein flächiges Erzeugnis oder ein Formkörper bereitgestellt werden, die das vorstehend beschriebene ausgezeichnete Polymer auf Ethylenbasis umfassen.

#### 40 Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird basierend auf den folgenden Beispielen veranschaulicht, aber die vorliegende Erfindung ist in keiner Weise auf diese Beispiele beschränkt.

Die Analyse und das Beurteilungsverfahren wurden wie folgt durchgeführt.

#### 45 (1) Molgehalt "m" (mol-%) an additionspolymerisierbarem Monomer

Wenn das additionspolymerisierbare Monomer Vinylcyclohexan ist, wurde der Molgehalt "m" unter Verwendung einer nachstehend beschriebenen Kalibrierungsformel aus der Peakstärke bei 1,6 bis 1,8 ppm berechnet, die fünf Wasserstoffatomen, gebunden an Methinkohlenstoffatome einer Cyclohexylgruppe und Methylenkohlenstoffatomen an beiden Seiten zugeordnet wird, mit <sup>1</sup>H-NMR oder einem Absorptionspeak in einer FT-IR-Messung eines gepreßten flächigen Erzeugnisses mit einer Dicke von etwa 0,1 mm berechnet.

$$m = 0,241 \times \log(I_0/I) \times 0,01/d$$

55 (wobei I die Peakpermeabilität darstellt,  $I_0$  die Grundlinienpermeabilität darstellt und d die Dicke des gepreßten flächigen Erzeugnisses (m) darstellt).

Der Molgehalt von 1-Hexen wurde unter Verwendung der folgenden Formel aus Absorptionspeaks bei 1369 und 1303  $\text{cm}^{-1}$  in einer FT-IR-Messung eines flächigen Erzeugnisses mit einer Dicke von etwa 0,1 mm berechnet.

$$\begin{aligned} m &= 200 \times b / (100 - 4 \times b) \\ b &= 0,757 \times (K'_{1369} - 0,95 \times K'_{1303} + 3,8) \\ K' &= 0,925 \times \log((I_0/I) \times 0,01/d) \end{aligned}$$

65 Der Gehalt an 4-Methyl-1-penten wurde unter Verwendung der folgenden Formel aus Absorptionspeaks bei 1383 und 1303  $\text{cm}^{-1}$  in einer FT-IR-Messung eines gepreßten flächigen Erzeugnisses mit einer Dicke von etwa 0,1 mm berechnet.

$$m = 200 \times b / (100 - 4 \times b)$$

$$b = 0,415 \times (K'_{1383} - 0,95 \times K'_{1303} + 3,8)$$

$$K' = 0,925 \times \log ((I_0/I) \times 0,01/d)$$

## (2) Zugschlagfestigkeit (TI)

TI wurde basierend auf ASTM D1822-68 gemessen und von n = 5 gemessenen Werten wurden der obere und untere Wert weggelassen und von den drei restlichen dazwischenliegenden Werten der Mittelwert gebildet.

Da die Zugschlagfestigkeit (TI) abhängig von den durch Schmelzindex (MI) wiedergegebenen Molekulargewichten und den durch Quellverhältnis (SR), Menge an Schmelzwärme (H) und Schmelztemperatur (Tm) wiedergegebenen Kristallinitäten variiert, wurde eine Beurteilung ob besser oder schlechter wie folgt durchgeführt.

Wenn ein Copolymer auf Ethylenbasis einen (MI) im Bereich von 0,5 bis 25 g/10 Minuten, ein Quellverhältnis (SR) von weniger als 1,2 und eine Menge an Schmelzwärme (H) im Bereich von 90 bis 165 kJ/kg aufweist, erfüllt die Zugschlagfestigkeit TI (kJ/m<sup>2</sup>) die folgende Formel (16). Daher ist, wenn folgende Formel (16) erfüllt wird, die Zugschlagfestigkeit ausgezeichnet.

Die hier bezeichnete Menge an Schmelzwärme (H) (kJ/kg) bedeutet eine Menge an Absorptionswärme beim Temperaturanstieg bei Messung der Schmelztemperatur (Tm) und insbesondere eine durch eine Tangente umgebene Fläche, die umgeben ist von der Schmelzkurve und einer von einem Punkt bei 42°C zum Punkt der vollständigen Schmelztemperatur auf der Schmelzkurve gezogenen Linie.

$$TI > -30 \times H - 950 \times \log (MI) + 6000 \quad (16)$$

Wenn ein Copolymer auf Ethylenbasis einen (MI) im Bereich von 0,5 bis 25 g/10 Minuten, ein Quellverhältnis (SR) von mindestens 1,2 und eine Menge an Schmelzwärme (H), beobachtet bei Messen der Schmelztemperatur (Tm) im Bereich von 90 bis 165 kJ/kg aufweist, erfüllt die Zugschlagfestigkeit TI (kJ/m<sup>2</sup>) die folgende Formel (17).

Daher ist, wenn die folgende Formel (17) erfüllt wird, die Zugschlagfestigkeit ausgezeichnet. Weiter zeigt im Fall dieses Copolymers auf Ethylenbasis ein Quellverhältnis (SR) von mindestens 1,2, daß das Copolymer auf Ethylenbasis auch ausgezeichnet in der Formverarbeitbarkeit ist.

$$TI > -79 \times Tm - 1250 \times \log (MI) + 10600 \quad (17)$$

## (3) Trübung

Die gesamte Trübung wurde gemäß ASTM-D1003 von einem flächigen Erzeugnis mit einer Dicke von 0,3 mm gemessen, das durch Vorerwärmen für 5 Minuten in einer Heißpressenvorrichtung auf 150°C, dann Pressen für 5 Minuten und Abkühlen in einer Kühlpresse mit 35°C erhalten wurde.

Da die Trübung abhängig von den durch Schmelzindex (MI) wiedergegebenen Molekulargewichten und von den durch Menge an Schmelzwärme (H) und Schmelztemperatur (Tm) wiedergegebenen Kristallinitäten variiert, kann eine Beurteilung ob besser oder schlechter durch Vergleich zwischen Proben mit äquivalentem (MI) und (H) durchgeführt werden.

## (4) Glasübergangstemperatur (Tg)

Zum Erhalt der Glasübergangstemperatur (Tg) eines Copolymers auf Ethylenbasis wurde die Peaktemperatur in einer temperaturabhängigen Kurve des Verlusts des Elastizitätsmoduls, erhalten unter folgenden Bedingungen, gemessen.

Höhere Tg für die gleiche Tm oder den gleichen Molgehalt an Vinylverbindung (A) bedeutet das Vorhandensein einer bestimmten Viskoelastizitätseigenschaft.

Apparatur: DSM200, hergestellt von Seiko Instruments Co.

Probengröße: Dicke 0,3 mm × Breite 3,0 mm

Bourdon-Intervall: 20 mm

Frequenz: 5 Hz

Amplitude: 10 µm

Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit: 2°C/min. von -150°C bis 150°C

## Beispiel 1

Ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 5 l wurde evakuiert, dann 108 ml Wasserstoff, 2 l Hexan als Lösungsmittel und 52 ml Vinylcyclohexan als additionspolymerisierbares Monomer eingebracht und der Reaktionsbehälter auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde Ethylen zugegeben, während die Zufuhrsgeschwindigkeit auf 1,2 MPa eingestellt wurde, und nach Stabilisieren des Systems wurden 1,5 mmol Triisobutylaluminium, 1,5 µmol gemäß Bsp. 64 in JP-A-09-87313 synthetisiertes Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)-titandichlorid und 4,5 µmol Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat hintereinander zugegeben und die Polymerisation gestartet. Fünf Minuten später wurde die Polymerisation durch Zugabe von 10 ml Ethanol abgebrochen. Ein durch Zugabe der Polymerisationsreaktionslösung zu einer großen Menge Ethanol ausgefallener weißer Feststoff wurde filtriert und im Vakuum über Nacht getrocknet, wobei 61 g eines Ethylen-Vinylcyclohexan-Copolymers mit einem Vinylcyclohexangehalt "m" von 2,6 mol-%, einer Schmelztemperatur Tm von 111,8°C, einem MI von 2,6 g/10 Minuten, einem SR von 1,09 und einem Mw/Mn von 1,8 erhalten wurden. Das erhaltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine gesamte Trübung eines flächigen Erzeugnisses von 20% und eine Glasübergangstemperatur von -9,6°C auf.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 2

- 5 Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß die Einbringungsmenge an Vinylcyclohexan auf 76 ml geändert wurde, die Einbringungsmenge an Wasserstoff auf 0 ml geändert wurde und die Polymerisationsdauer auf 6 Minuten geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 69 g eines Ethylen-Vinylcyclohexan-Copolymers mit einem Vinylcyclohexangehalt "m" von 4,0 mol-%, einer Tm von 104,8°C, einem MI von 5,3 g/10 Minuten, einem SR von 1,07 und einem Mw/Mn von 1,8 erhalten. Das erhaltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine Glasübergangstemperatur von -13,9°C auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 3

- 15 Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß 5,2 ml Vinylcyclohexan als additionspolymerisierbares Monomer und 12,6 ml 1-Hexen eingebracht wurden, die Einbringungsmenge an Wasserstoff auf 0,0213 MPa geändert wurde und die Polymerisationsdauer auf 7 Minuten geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 52 g eines ternären Ethylen-Vinylcyclohexan-1-Hexen-Copolymers mit einem Vinylcyclohexangehalt von 0,5 mol-%, einem 1-Hexengehalt von 2,1 mol-%, einer Tm von 111,5°C, einem MI von 1,45 g/10 Minuten, einem SR von 1,10 und einem Mw/Mn von 1,8 erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 1

- 20 Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß die Einbringungsmenge an 1-Hexen als additionspolymerisierbares Monomer auf 17 ml geändert wurde, die Einbringungsmenge an Wasserstoff auf 0,0347 MPa geändert wurde und die Polymerisationsdauer auf 8 Minuten geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 87 g eines Ethylen-1-Hexen-Copolymers mit einem 1-Hexengehalt von 2,5 mol-%, einer Tm von 111,8°C, einem MI von 2,7 g/10 Minuten, einem SR von 1,07 und einem Mw/Mn von 1,8 erhalten. Das erhaltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine gesamte Trübung eines flächigen Erzeugnisses von 30% und eine Glasübergangstemperatur von -19,4°C auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Weiter betrug die Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$   $1,95 \times 10^3$  Pa · s und die Schmelzspannung 1,1 cN. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 2

- 35 Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß 14 ml 4-Methyl-1-penten als additionspolymerisierbares Monomer statt Vinylcyclohexan eingebracht wurden, die Einbringungsmenge an Wasserstoff auf 0,028 MPa geändert wurde und die Polymerisationsdauer auf 10 Minuten geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 68 g eines Ethylen-4-Methyl-1-penten-Copolymers mit einem 4-Methyl-1-pentengehalt von 1,6 mol-%, einer Tm von 113,2°C, einem MI von 2,1 g/10 Minuten, einem SR von 1,08 und einem Mw/Mn von 1,7 erhalten. Das erhaltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine Zugschlagfestigkeit von 1890 kJ/m<sup>2</sup> auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 3

- 40 Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß 49 ml 3,3-Dimethyl-1-buten (sterischer Parameter Es des Substituenten R: -2,78) als additionspolymerisierbares Monomer statt Vinylcyclohexan eingebracht wurden, die Einbringungsmenge an Wasserstoff auf 0,028 MPa geändert wurde und die Polymerisationsdauer auf 23 Minuten geändert wurde. Die Polymerisation lief ab, und 4,6 g eines Polymers wurden erhalten, jedoch war klar zu erkennen, daß nur ein Ethylenhomopolymer erhalten wurde, da aus einer FT-IR-Messung fast keine Absorption festgestellt wurde, die auf einer Methylseitenverzweigung basierte.

#### Vergleichsbeispiel 4

- 50 Ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 0,4 l wurde evakuiert, dann 175 ml Toluol als Lösungsmittel und 25 ml Vinylcyclohexan als additionspolymerisierbares Monomer eingebracht und der Reaktionsbehälter auf 50°C erwärmt. Anschließend wurde Ethylen eingebracht, während die Einbringgeschwindigkeit auf 3 kg/cm<sup>2</sup> eingestellt wurde, und nach Stabilisierung des Systems wurden 1,0 mmol (PMAO), hergestellt von Toso Aczo Corp., und 0,5 µmol gemäß J. Organometal. Chem. 303, 213-220 (1986) synthetisiertes Bis(tert-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid hintereinander zugegeben und die Polymerisation gestartet. Dreißig Minuten später wurde die Polymerisation durch Zugabe von 10 ml Ethanol abgebrochen. Ein durch Zugabe der Polymerisationsreaktionslösung zu einer großen Menge Ethanol ausgefallener weißer Feststoff wurde filtriert und über Nacht unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 3 g eines Ethylen-Vinylcyclohexan-Copolymers mit einem Vinylcyclohexangehalt "m" von 1,5 mol-%, einer Schmelztemperatur Tm von 118,0°C, einem MI von 22 g/10 Minuten und einem SR von 1,06 erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 5

- 65 Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß die Einbringungsmenge an Vinylcyclohexan auf 12 ml geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 63 g eines Ethylen-Vinylcyclohexan-Copolymers mit einem Vinylcyclohexangehalt von 0,4 mol-%, einer Tm von 124,0°C, einem MI von 1,4 g/10 Minuten, einem SR von 1,09

und einem Mw/Mn von 1,8 erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Beispiel 4

Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß 5 µmol gemäß einem in Beispiel 1 in JP-A-9-87313 beschriebenen Verfahren synthetisiertes Isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan-  
dichlorid statt Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan-  
dichlorid verwendet wurden und zusätzlich die Einbringmenge an Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat auf 14 µmol geändert  
wurde, die Einbringmenge an Wasserstoff auf 0 ml geändert wurde und die Reaktionstemperatur auf 60°C geändert  
wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 58 g eines Ethylen-Vinylcyclohexan-Copolymers mit einem Vinylcy-  
clohexangehalt "m" von -3,0 mol-%, einer Tm von 110,6°C, einem MI von 6,2 g/10 Minuten, einem SR von 1,29 und ein-  
nem Mw/Mn von 2,0 erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 6

Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 4 durchgeführt, außer daß die Einbringmenge an 1-Hexen als additionspo-  
lymerisierbares Monomer auf 19 ml geändert wurde, die Einbringmenge an Wasserstoff auf 0 mmHg geändert wurde  
und die Polymerisationsdauer auf 10 Minuten geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 43 g eines  
Ethylen-1-Hexen-Copolymers mit einem 1-Hexengehalt von 3,0 mol-%, einer Tm von 108,1°C, einem MI von 1,3 g/10  
Minuten, einem SR von 1,31 und einem Mw/Mn von 1,8 erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Wie in den Tabellen 1, 2 und 3 gezeigt, sind die erfindungsgemäßen Copolymere auf Ethylenbasis äußerst ausgezeich-  
net in der mechanischen Natur, die durch die Zugschlagfestigkeit wiedergegeben wird, und in der Transparenz, die durch  
die Trübung wiedergegeben wird, verglichen mit einem Ethylen-1-Hexen-Copolymer mit äquivalentem Molekularge-  
wicht, Schmelztemperatur und Menge an Schmelzwärme.

#### Beispiel 5

Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß die Einbringmenge an Wasserstoff auf 197 ml  
geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 55 g eines Ethylen/Vinylcyclohexan-Copolymers mit einer  
Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  von  $1,53 \times 10^3$  Pa · s, einer Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  von 115 kJ/kg, einer Schmelztempe-  
ratur von 111,7°C und einem Mw/Mn von 1,8 erhalten. Das erhaltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine Zugschlag-  
festigkeit von 2430 kJ/m<sup>2</sup> und eine Schmelzspannung von 1,0 cN auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

#### Beispiel 6

Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 5 durchgeführt, außer daß die Einbringmenge an Wasserstoff auf 72 ml ge-  
ändert wurde und die Polymerisationsdauer auf 6 Minuten geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 60 g  
eines Ethylen/Vinylcyclohexan-Copolymers mit einer Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  von  $2,15 \times 10^3$  Pa · s, einer Menge an  
Schmelzwärme  $\Delta H$  von 112 kJ/kg, einer Schmelztemperatur von 111,5°C und einem Mw/Mn von 1,8 erhalten. Das er-  
haltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine Zugschlagfestigkeit von 2630 kJ/m<sup>2</sup> und eine Schmelzspannung von  
1,5 cN auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Wie in Tabelle 4 gezeigt, sind die erfindungsgemäßen Copolymere auf Ethylenbasis äußerst ausgezeichnet in der me-  
chanischen Natur, die durch die Zugschlagfestigkeit wiedergegeben wird, verglichen mit einem Ethylen-1-Hexen-Copo-  
lymer mit äquivalenter Schmelzviskosität und Menge an Schmelzwärme.

#### Beispiel 7

Ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 5 l wurde evakuiert, dann 2 l Hexan als  
Lösungsmittel und 40 ml Vinylcyclohexan als additionspolymerisierbares Monomer eingebracht und der Reaktionsbe-  
hälter auf 70°C erwärmt. Anschließend wurde Ethylen eingebracht, während die Einbringgeschwindigkeit auf 1,2 MPa  
eingestellt wurde, und nach Stabilisieren des Systems wurden 1,5 mmol Triisobutylaluminium, 5 µmol Isopropyl-  
iden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titan-  
dichlorid und 14 µmol Dimethylaniliniumtetrakis(penta-  
fluorphenyl)borat hintereinander zugegeben und die Polymerisation gestartet. Fünf Minuten später wurde die Polymeri-  
sation durch Zugabe von 10 ml Ethanol abgebrochen. Ein durch Zugabe der Polymerisationsreaktionslösung zu einer  
großen Menge an Ethanol ausgefallener weißer Feststoff wurde filtriert und über Nacht im Vakuum getrocknet, wobei  
40 g eines Ethylen/Vinylcyclohexan-Copolymers mit einer Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  von  $0,774 \times 10^3$  Pa · s, einer Menge  
an Schmelzwärme  $\Delta H$  von 123 kJ/kg, einer Schmelztemperatur von 112,7°C und einem Mw/Mn von 2,1 erhalten wur-  
den. Das erhaltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine Zugschlagfestigkeit von 1140 kJ/m<sup>2</sup> und eine Schmelzspan-  
nung von 2,1 cN auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

#### Beispiel 8

Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 7 durchgeführt, außer daß die Polymerisationstemperatur auf 60°C geän-  
dert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 40 g eines Ethylen/Vinylcyclohexan-Copolymers mit einer  
Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  von  $1,22 \times 10^3$  Pa · s, einer Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  von 122 kJ/kg, einer Schmelztempe-  
ratur von 113,3°C und einem Mw/Mn von 2,1 erhalten. Das erhaltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine Zugschlag-  
festigkeit TI von 1240 kJ/m<sup>2</sup> und eine Schmelzspannung MT von 5,7 cN auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

## Beispiel 9

5 Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 7 durchgeführt, außer daß 0,047 MPa Wasserstoff eingebracht wurden, 11 ml 1-Hexen und 3 ml 1,5-Hexadien als additionspolymerisierbare Monomere statt Vinylcyclohexan eingebracht wurden und 1,5  $\mu\text{mol}$  Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid statt Isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid eingebracht wurden, und 7,5  $\mu\text{mol}$  Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat verwendet wurden, die Einbringtemperatur auf 80°C geändert wurde und die Polymerisationsdauer auf 6 Minuten geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 53 g eines ternären Ethylen/l-Hexen/1,5-Hexadien-Copolymeren mit einer Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  von  $1,20 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , einer Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  von 123 kJ/kg, einer Schmelztemperatur von 113°C und einem Mw/Mn von 2,2 erhalten. Das erhaltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine Zugschlagfestigkeit TI von 890 kJ/m<sup>2</sup> und eine Schmelzspannung MT von 7,2 cN auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 7

15 Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 9 durchgeführt, außer daß 14 ml 1-Hexen als additionspolymerisierbares Monomer eingebracht wurden, die Einbringmenge an Wasserstoff auf 210 mmHg geändert wurde und die Polymerisationsdauer auf 10 Minuten geändert wurde. Als Ergebnis der Polymerisation wurden 106 g eines Ethylen/l-Hexen-Copolymeren mit einer Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  von  $2,19 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , einer Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  von 124 kJ/kg, einer Schmelztemperatur von 114,5°C und einem Mw/Mn von 1,8 erhalten. Das erhaltene Copolymer auf Ethylenbasis wies eine Zugschlagfestigkeit TI von 1950 kJ/m<sup>2</sup> und eine Schmelzspannung MT von 1,5 cN auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

## Vergleichsbeispiele 8, 9

25 Die Ergebnisse der Messung der physikalischen Eigenschaften von Sumikathene  $\alpha$  FZ201-0 und Sumikathene F200, die mit einem Hochdruckradikalverfahren erhalten werden, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd., sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

30 Wie in Tabelle 1 gezeigt, sind erfindungsgemäße Copolymere auf Ethylenbasis äußerst ausgezeichnet in der mechanischen Natur, wie durch die Zugschlagfestigkeit wiedergegeben wird, und Formverarbeitbarkeit, wie durch Schmelzspannung wiedergegeben wird, verglichen mit einem Ethylen/1-Hexen-Copolymer mit äquivalenter Schmelzviskosität und Menge an Schmelzwärme.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Katalysatorbestandteil, Harzqualität	Komplex I	Komplex I	Komplex I
Vinylverbindung (A)	Vinylcy- clohexan	Vinylcy- clohexan	Vinylcy- clohexan
Es/B1	-2,03/1,91	-2,03/1,91	-2,03/1,91
Gehalt, mol-%	2,6	4,0	0,5
Anderes additionspolymersi- sierbares Monomers als A	-	-	1-Hexen
Gehalt, mol-%	-	-	2,1
Anderes Monomer als die vor- stehend beschriebenen Monomere	-	-	-
Es/B1	-	-	-
Gehalt, mol-%	-	-	-
Mw/Mn	1,8	1,8	1,8
Schmelztemperatur Tm, °C	111,8	104,8	111,5
Menge an Schmelzwärme H, kJ/kg	114	96	118
MI g/10 min.	2,6	5,3	1,45
SR	1,09	1,07	1,10
Zugschlagfestigkeit TI, kJ/m <sup>2</sup>	2530	2820	2580
Wert der rechten Seite von Formel (16)	2186	2432	2307

Komplex I:

Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandi-  
chlorid

Rechte Seite der Formel (16):  $- 30 \times H - 950 \times \log MI + 6000$

Tabelle 2

	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5
Katalysatorbestandteil, Harzqualität	Komplex I	Komplex I	Komplex II	Komplex I
Vinylverbindung (A)	-	-	Vinylcy- clohexan	Vinylcy- clohexan
Es/B1	-	-	-2,03/1,91	-2,03/1,91
Gehalt, mol-%	-	-	1,5	0,4
Anderes additionspolymeri- sierbares Monomers als A	1-Hexen	-	-	-
Gehalt, mol-%	2,5	-	-	-
Anderes Monomer als die vor- stehend beschriebenen Monomere	-	4-Methyl- penten	-	-
Es/B1	-	-2,17/1,52	-	-
Gehalt, mol-%	-	1,6	-	-
Mw/Mn	1,8	1,7	2,0	1,8
Schmelztemperatur Tm, °C	111,8	113,2	118,0	124,0
Menge an Schmelzwärme H, kJ/kg	117	121	135	160
MI g/10 min.	2,7	2,1	22	1,4
SR	1,07	1,08	1,06	1,09
Zugschlagfestigkeit TI, kJ/m <sup>2</sup>	2010	1890	60	1000
Wert der rechten Seite von Formel (16)	2080	2064	675	1061

Komplex I:

Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid

Komplex II: Bis(tert-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

Rechte Seite der Formel (16):  $-30 \times H - 950 \times \log MI + 6000$

Tabelle 3

	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 6
Katalysatorbestandteil, Harzqualität	Komplex III	Komplex III
Vinylverbindung (A)	Vinylcy- clohexan	-
Es/B1	-2,03/1,91	-
Gehalt, mol-%	3,0	-
Anderes additionspolymeri- sierbares Monomers als A	-	1-Hexen
Gehalt, mol-%	-	3,0
Mw/Mn	2,0	1,8
Schmelztemperatur Tm, °C	110,6	108,1
MI g/10 min.	6,2	1,3
SR	1,29	1,31
Menge an Schmelzwärme H, kJ/kg	1300	1870
Wert der rechten Seite von Formel (17)	872	1918

Komplex III:

Isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid

Rechte Seite der Formel (17):  $-79 \times T_m - 1250 \times \log MI + 10600$



Tabelle 4

		Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichs- beispiel 1
5	Katalysatorbestandteil, Harzqualität	Komplex I	Komplex I	Komplex I
10	Copolymerisationsbestandteil	Vinylcy- clohexan	Vinylcy- clohexan	1-Hexen
	Es/B1	-2,03/1,91	-2,03/1,91	-1,63/1,52
	Mw/Mn	1,8	1,8	1,8
15	$\eta^*_{190}$ Pa · s	1530	2150	1950
	Menge an Schmelzwärme $\Delta H$ , kJ/kg	115	112	117
20	Zugschlagfestigkeit TI, kJ/m <sup>2</sup>	2430	2630	2010
	Wert der rechten Seite von Formel (2)	2013	2319	2128
25	Schmelzspannung MT, cN	1,0	1,5	1,1
	Wert der rechten Seite von Formel (3)	5,2	9,0	7,8

30 Komplex I:

Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid

35 Rechte Seite der Formel (2):  $-31 \times \Delta H + 1,57 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 980$

Rechte Seite der Formel (3):  $6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3$

Tabelle 5

	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
Katalysatorbestandteil	Komplex III	Komplex III	Komplex I
Copolymerisationsbestandteil	Vinylcy- clohexan	Vinylcy- clohexan	1-Hexen
Es/B1	-2,03/1,91	-2,03/1,91	-
Anderer Copolymerisationsbestandteil	-	-	1,5-Hexadien
Mw/Mn	2,1	2,1	2,2
$\eta^*_{190}$ Pa · s	744	1220	1200
Menge an Schmelzwärme $\Delta H$ , kJ/kg	123	122	123
Zugschlagfestigkeit TI, kJ/m <sup>2</sup>	1140	1240	890
Wert der rechten Seite von Formel (4)	589	765	747
Schmelzspannung MT, cN	2,1	5,7	7,2
Wert der rechten Seite von Formel (5)	0,3	3,3	3,1

Komplex I:

Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid

Komplex III:

Isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid

Rechte Seite der Formel (4):  $-15 \times \Delta H + 0,76 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 470$ Rechte Seite der Formel (5):  $6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3$

Tabelle 6

	Vergleichs- beispiel 6	Vergleichs- beispiel 7	Vergleichs- beispiel 8	Vergleichs- beispiel 9
Katalysatorbestandteil	Komplex III	Komplex I	FZ201-G	F200
Copolymerisationsbestandteil	1-Hexen	1-Hexen	1-Hexen	-
Es/B1	-1,63/1,52	-	-	-
Anderer Copolymeri- sationsbestandteil	-	-	-	-
Mw/Mn	1,8	1,8	-	-
$\eta^*_{190}$ Pa · s	1650	2190	1448	714
Menge an Schmelzwärme $\Delta H$ , kJ/kg	111,5	124	100	119
Zugschlagfestigkeit TI, kJ/m <sup>2</sup>	1870	1950	1510	180
Wert der rechten Seite von Formel (4)	1063,	925	1192	674
Schmelzspannung MT, cN	3,9	1,4	2,1	9,3
Wert der rechten Seite von Formel (5)	5,9	9,2	4,7	0,1

Komplex I:

Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid

Komplex III:

Isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid

Rechte Seite der Formel (4):  $-15 \times \Delta H + 0,76 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 470$ Rechte Seite der Formel (5):  $6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3$ 

## Patentansprüche

1. Polymer auf Ethylenbasis, umfassend Ethylen und mindestens ein additionspolymerisierbares Monomer, das eine nachstehend beschriebene Vinylverbindung (A) enthält, wobei das Polymer auf Ethylenbasis eine Schmelztemperatur ( $T_m$ ) von 119°C oder weniger aufweist, und der Schmelzindex MI (g/10 Minuten) des Polymers auf Ethylenbasis und der Molgehalt m (mol-%) der Vinylverbindung (A) die folgende Formel (1) erfüllen:

Vinylverbindung (A): eine Vinylverbindung der Strukturformel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ , die einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest R enthält, wobei der Substituent R einen sterischen Parameter Es von mindestens -2,77 und höchstens -1,64 aufweist und der Substituent R einen sterischen Parameter B1 von mindestens 1,53 bis höchstens 2,90 aufweist:

$$0,01 \leq \text{MI} \leq 18 + m^{1,4} \quad (1).$$

2. Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 1, wobei das Polymer auf Ethylenbasis ein binäres Copolymer aus Ethylen und Vinylverbindung ist, das Ethylen und die Vinylverbindung (A) umfaßt.

3. Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 1, wobei das Polymer auf Ethylenbasis ein ternäres Copolymer aus Ethylen, Vinylverbindung und additionspolymerisierbarem Monomer ist, das Ethylen, die Vinylverbindung (A) und ein anderes additionspolymerisierbares Monomer als die Vinylverbindung (A) umfaßt.

4. Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 1, wobei die Vinylverbindung (A) Vinylcyclohexan ist.

5. Polymer auf Ethylenbasis, wobei das Polymer eine Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  bei einer Temperatur von 190°C und einer Schergeschwindigkeit von 100 rad/s im Bereich von  $3,0 \times 10^2$  bis  $6,0 \times 10^3$  Pa · s aufweist, das Polymer eine Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  im Bereich von 70 bis 145 J/g aufweist, und die Zugschlagfestigkeit TI (kJ/m<sup>2</sup>) und die Schmelzspannung MT (cN) bei einer Temperatur von 150°C die folgenden Formeln (2) und (3) erfüllen:

$$\text{TI} \geq -31 \times \Delta H + 1,57 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 980 \quad (2),$$

$$MT < 6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3 \quad (3).$$

6. Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 1 oder 5, wobei das Polymer in Gegenwart eines Katalysators hergestellt wird, der eine Übergangsmetallverbindung mit einem Aniongerüst des Indenyltyps oder einem Aniongerüst des vernetzten Cyclopentadientyps umfaßt.

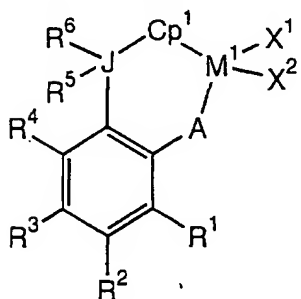
7. Polymer auf Ethylenbasis, wobei das Polymer eine Schmelzviskosität  $\eta^*_{190}$  bei einer Temperatur von 190°C und einer Schergeschwindigkeit von 100 rad/sec im Bereich von  $3,0 \times 10^2$  bis  $6,0 \times 10^3$  Pa · s aufweist, wobei das Polymer eine Menge an Schmelzwärme  $\Delta H$  im Bereich von 70 bis 145 kJ/kg aufweist, und die Zugschlagfestigkeit TI (kJ/m<sup>2</sup>) und die Schmelzspannung MT (cN) bei einer Temperatur von 150°C die folgenden Formeln (4) und (5) erfüllen:

$$TI \geq -15 \times \Delta H + 0,76 \times 10^4 \times \log \eta^*_{190} - 470 \quad (4),$$

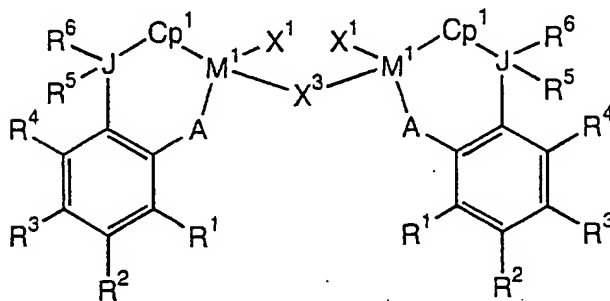
$$MT \geq 6,2 \times 10^{-3} \times \log \eta^*_{190} - 4,3 \quad (5).$$

8. Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 7, wobei das Polymer in Gegenwart eines Katalysators hergestellt wird, der eine Übergangsmetallverbindung mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps umfaßt.

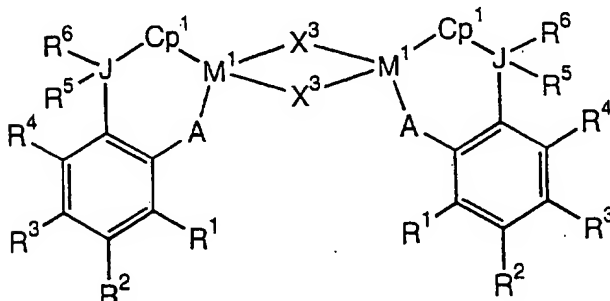
9. Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 1, 5 oder 7, wobei das Polymer in Gegenwart eines Katalysators hergestellt wird, der eine Übergangsmetallverbindung mit einem Rest mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps der folgenden allgemeinen Formel [I], [II] oder [III] umfaßt:



[I]



[II]



[III]

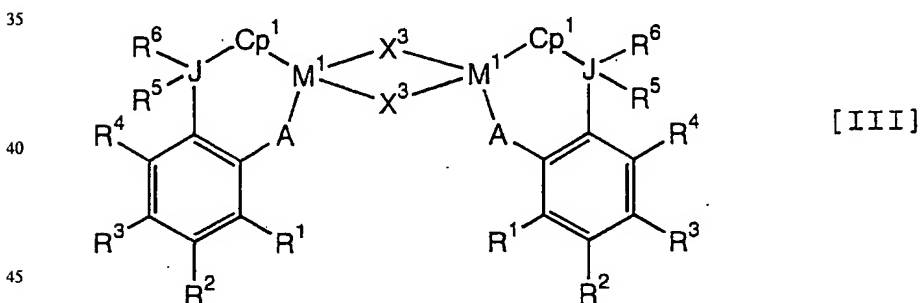
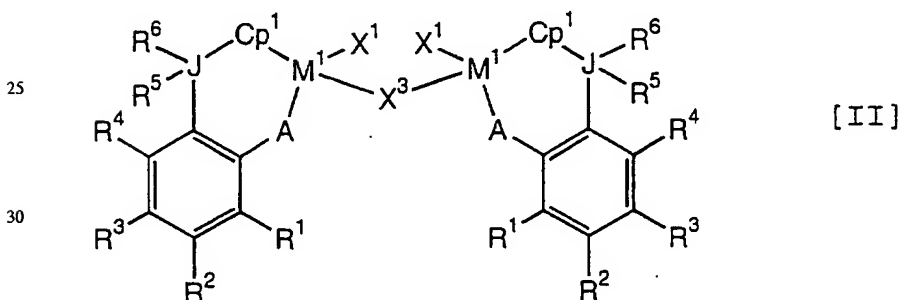
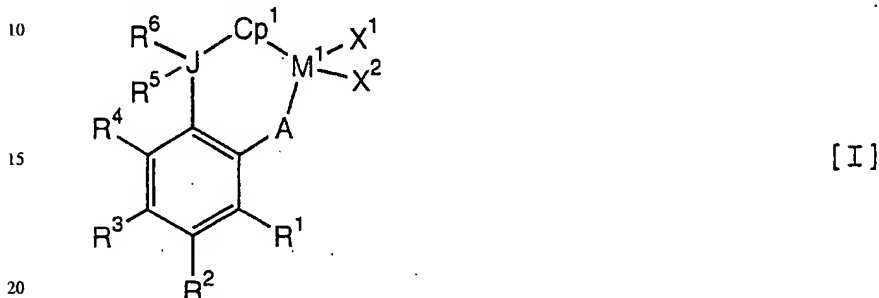
(in den vorstehend beschriebenen allgemeinen Formeln [I] bis [III] stellt M<sup>1</sup> ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV des Periodensystems dar; stellt A ein Atom der Gruppe XVI des Periodensystems dar; stellt J ein Atom der Gruppe XIV des Periodensystems dar; stellt Cp<sup>1</sup> einen Rest mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps dar; stellt jeder der Reste X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen Alkylrest, einen Arylrest, einen Arylrest, einen substituierten Silylrest, einen Alkoxyrest, einen Aryloxyrest, einen Aryloxyrest oder einen disubstituierten Aminorest dar; stellt X<sup>3</sup> ein Atom der Gruppe XVI im Periodensystem dar; und können die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gegebenenfalls kombiniert werden, wobei sie einen Ring bilden. Zwei Reste M<sup>1</sup>, A, J, Cp<sup>1</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> können in der allgemeinen Formel [I] oder [III] gleich oder verschieden sein.)

10. Verfahren zur Herstellung eines Polymers auf Ethylenbasis, wobei das Polymer auf Ethylenbasis nach An-

spruch 1 oder Anspruch 5 in Gegenwart eines Katalysators hergestellt wird, der eine Übergangsmetallverbindung mit einem Aniongerüst des Indenyltyps oder einem Aniongerüst des vernetzten Cyclopentadientyps umfaßt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Polymers auf Ethylenbasis, wobei das Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 7 in Gegenwart eines Katalysators hergestellt wird, der eine Übergangsmetallverbindung mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps umfaßt.

12. Verfahren zur Herstellung eines Polymers auf Ethylenbasis, wobei das Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 1, 5 oder 7 in Gegenwart eines Katalysators hergestellt wird, der eine Übergangsmetallverbindung mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps der folgenden allgemeinen Formel [I], [II] oder [III] umfaßt:



(in den vorstehend beschriebenen allgemeinen Formeln [I] bis [III] stellt M¹ ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV des Periodensystems dar; stellt A ein Atom der Gruppe XVI des Periodensystems dar; stellt J ein Atom der Gruppe XIV des Periodensystems dar; stellt Cp¹ einen Rest mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps dar; stellt jeder der Reste X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen Alkylrest, einen Aralkylrest, einen Arylrest, einen substituierten Silylrest, einen Alkoxyrest, einen Aralkyloxyrest, einen Aryloxyrest oder einen disubstituierten Aminorest dar; stellt X³ ein Atom der Gruppe XVI im Periodensystem dar; und können die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ gegebenenfalls kombiniert werden, wobei sie einen Ring bilden. Zwei Reste M¹ A, J, Cp¹ X¹ X², X³, R¹ R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ können in der allgemeinen Formel [I] oder [III] gleich oder verschieden sein.)

13. Folie oder anderes flächiges Erzeugnis, hergestellt aus einem Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 1, 5 oder 7.

14. Formkörper, hergestellt aus dem Polymer auf Ethylenbasis nach Anspruch 1, 5 oder 7.